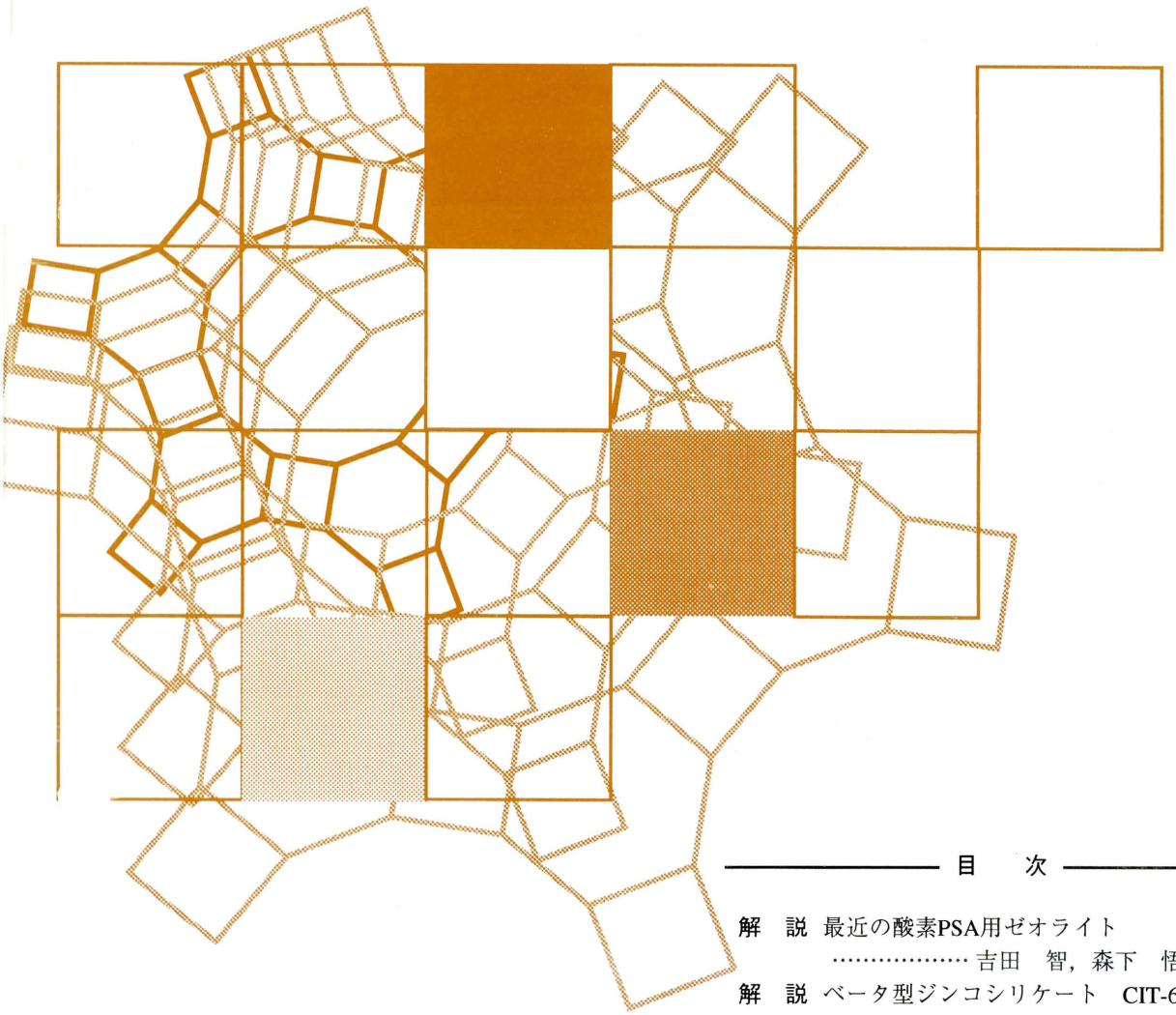
CODEN: ZEOREM
ISSN 0918 - 7774

Vol.17
No.4
2000

ゼオライト
ZEOLITE NEWS LETTERS



目　次

解　説　最近の酸素PSA用ゼオライト
……吉田　智，森下　悟… 149
解　説　ベータ型ジンコシリケート　CIT-6:
その合成と種々のベータ型ゼオライト
合成への利用
……武脇隆彦… 155
解　説　有機官能基を有するモレキュラーシーブ
……辻　勝行… 162

レポート（170）文献紹介（177）
タイトルサービス（178）お知らせ（181）
最近の公開特許から（185）法人会員名簿（195）

ゼオライト学会
Japan Association of Zeolite

天然Heulandite（インド，Jaljaon産）
麦束形を示す両錐の美晶
（提供：東京大学 大学院理学系研究科　荻原成騎）

《解 説》

最近の酸素PSA用ゼオライト

吉田 智，森下 悟
東ソー株式会社

PSA法による酸素製造コストは，プロセスおよび吸着剤の改良により，近年，大幅に低減している。プロセスは，小さな電力原単位の常圧―減圧プロセスが主流になり，吸着剤は，高性能のLiXおよび超高性能のLiLSXが登場し，工業的な利用が始まった。Liイオンは，有効窒素吸着量が大きくなるような適度な分極能を有しており，またLSXは，Xと比較して窒素の吸着サイト（サイトIII(')）にLiを多く配置することができる。これらを組合せたLiLSX系吸着剤は，従来の汎用型Ca系吸着剤に比べて約1.5倍と大幅にPSA性能がアップする。

1. はじめに

酸素PSA（Pressure Swing Adsorption）用ゼオライトとしては，従来CaAやCaXが用いられてきたが，'90年代になると酸素製造コストをより低減できるLiXが登場した。また'90年代後半には，LiXよりも更に高性能を示すLiLSX（LSX: Low Silica X, Si/Al＝1.0のX）の工業的な利用も始まった。

本解説では，まず酸素PSAの原理・システム等について概説し，その後，高性能酸素PSA用ゼオライトLiLSXについて，著者らの研究内容を中心に述べる。最後に，著者ら以外のグループによる研究結果を紹介する。

2. PSAによるガス分離

2.1 PSA分離

吸着剤の利用方法には，再生使用するダイナミック的応用と，再生しないで使用するスタティク的応用がある。ダイナミック的応用の再生方法としては，圧力スイング方式（PSA），加熱スイング方式（TSA），その併用方式（TPSA），置換再生方式などがある。近年，着目されている吸着技術の一つにPSAによるガス分離が挙げられる。1952年M.R.Cannon[1]が原理について述べているが，実用PSA装置について初めて記載したのはC.W.Skastrom（1959年）[2,3]である。その原理は流体組成の吸着選択性と圧力の違いによる吸着量差を利用するもので，基本システムは，加圧吸着工程，減圧脱着工程，パージ工程，昇圧復圧工程からなり，パージ工程を省いたプロセスもある。運転条件には加圧－常圧，常圧－真空及びその混合型があり，又温度も加温，常温，低温と各々分離系に適応して省エネ，省力となる様，種々の組み合わせが考えられている。

PSA技術の特徴として，

①TSAの様に再生（加熱／冷却）に長い時間を要しない。即ち短いスイングで運転出来ることから吸着剤量が少量で済み装置を小型化できる。

②エネルギーの損失および吸着剤の劣化が少ない。

③加熱操作を含まないので，自動化に適している。

④操作の融通性，稼動率変動への適応可能である。

などが挙げられる。これらは多量成分の分離が経済的に出来ることを示し，表1[4]の様に多分野で実用化されている。

2.2 酸素PSA

ローシリカゼオライトへの窒素と酸素の物理吸着は，主に，カチオンの静電場と四重極子モーメントの相互作用に基くものであり，四重極子モーメントの大きい窒素が選択的に吸着される。この選択性を利用して空気中の窒素，酸素を分離するPSAプロセスが開発されている。PSA装置により得られる酸素ガスの最高濃度は深冷分離法の酸素純度より低く約95％で，この時の主な不純物はアルゴンである。

〒746-8501 山口県新南陽市開成町4560
東ソー株式会社 南陽研究所

表1 ゼオライトを用いたPSA分離

分野	用途	適用ゼオライト
空気の除湿	計装空気，オゾン酸素用	NaA
酸素の濃縮	水処理用，支燃用，製紙用	CaA, CaX, LiX, LiLSX
水素の精製	オフガス	CaA, NaX
COの濃縮	製鉄副生ガス	CaA, NaX, モルデナイト
CH4の濃縮	製鉄副生ガス	CaA, クリノプチロライト
n-パラフィンの分離	炭化水素分離	CaA

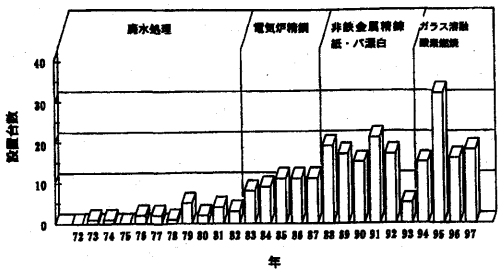


図1 酸素PSA設備の設置動向

これはゼオライトによる酸素，アルゴンの吸着量がほぼ等しいことにより，空気から窒素を吸着除去して酸素を濃縮した場合，アルゴンも酸素と同程度の濃縮を受けることによる。濃縮限界となる95％付近の酸素を発生した場合，回収率が下がるため，一般的には経済性の良い条件である90～93％の酸素を発生させて使用する場合がほとんどである。

応用面では高純度酸素を必要としない分野，例えば1970年代からの酸素バッキ水処理用，1980年代には電気炉製鋼用，1980年代後半以降，非鉄金属炉，パルプ漂白等々，多くの市場が開拓され，今も次々と新しい市場例えば廃棄物ガス化溶融などの高温炉用，ガラス溶融，酸素原料オゾン発生等々が開発され，ますますその発展が期待されている。

その発展ぶりは図1[5]からもうかがえ，その理由は，プロセス・吸着剤の改良によりPSAによる酸素発生のコスト削減がなされ，ここ10年でおよそ50％に低下した点がユーザーサイドのニーズと合致したからに他ならない。

具体的には，深冷分離装置は原料空気圧縮機,水・炭酸ガス除去用吸着器,熱交換器,蒸留塔,酸素圧縮機等からなり，PSAと比べれば設備コストは高い。また高圧ガス保安法の対象となるので運転のための人件費も必要である。従ってある程度の規模がないとガスコストは割高となる。一方液体酸素供給とPSAの対比では，使い勝手では液体酸素を蒸発させて使う方が勝っているが，液体としての寒冷が有効利用されないことや輸送費が必要となる点で，液体酸素価格には下限がある。

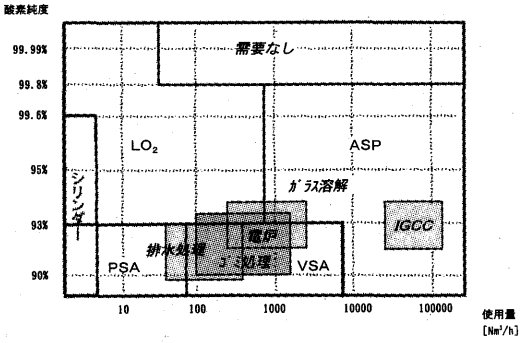


図2 酸素発生装置適用分野

それに対し，既存のPSA酸素用途は，いずれも高純度（95％以上）を必要としない用途に限られている。その酸素発生量は1基当り数百～3,000Nm3/h程度と小さく，深冷分離装置を設置するにはやや規模が小さい所に適用されている。また，昨今，夜間電力の有効利用が叫ばれる中，非連続使用の場合等では深冷分離酸素よりトータルコストは低くなる。さらにはオンサイト装置としてガスの需要家自らが運転操作を行うことから，PSA装置の起動停止の容易さ，速やかに酸素ガスが得られる，あるいは減量運転が比較的自由にできる点は，大きなメリットとして評価されたと思われる。今後も更に市場は拡大し，図2[5]に示すように更により大容量への展開が予想されている。

基本的システムは高い圧力での吸着工程，低い圧力での脱着工程，復圧工程からなり，当初は加圧－常圧プロセスであったが，近年の大型装置はより小さい電力原単位の常圧－減圧プロセスが主流になっている。

例えば，図3(a)に示す様に吸着終了時，他塔と上下で均圧にして速やかに塔内酸素を回収し，次いで吸着している残ガス（主に窒素）を真空引きし窒素の脱着効果を高めるために微量の酸素を流す，一方均圧後の他塔は復圧するという3ステップ方式や，図3(b)の吸着終了時，吸着に入る塔と併流均圧し，

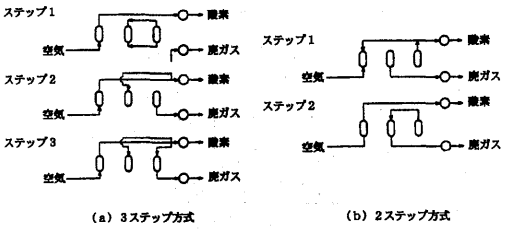


図3 酸素PSAのプロセス（3塔式）

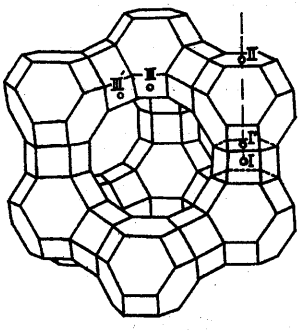


図4 LSXの構造

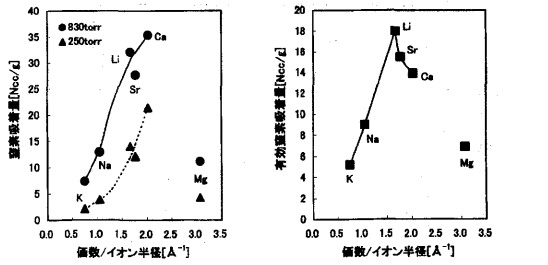
次いで真空引き中の塔へ酸素を回収すると共に残ガスを真空引きするという2ステップ方式があり，両者は電力原単位とイニシャルコストが異なる[6]。また吸着塔数は3塔から2塔に減少し，近年は1搭式も出ている。

プロセスの改良とともにPSA用ゼオライトの品質，すなわち窒素の有効吸着量，窒素／酸素の分離係数，脱着速度，等々が著しく向上した。中でも最近LiX（LSX）系が脚光を浴びており，従来のCaA系，CaX系に置き換わりつつある。

3. 酸素PSA用ゼオライト

3.1 酸素PSA用ゼオライトLiLSX

高性能酸素PSA用ゼオライトの構成要素としては，Liイオンと，LSXゼオライトの二つに分けられる。Liイオン交換ゼオライトを窒素／酸素分離に用いることを提唱したのは，McKeeらの1964年の米国特許[7]にさかのぼる。彼らは，LiX（およびLiLSX）は窒素／酸素分離特性に優れていると報告している。その他，Li交換ゼオライトとしては，チャバサイト[8,9]，EMT（FAUとの連晶）[10,11]などが窒素／酸素分離に有効との報告があるが，分離性能はLiLSXと比べて同等以下である。



(a)830torrおよび250torrの窒素吸着量　(b)有効窒素吸着量 $\Delta qN_2=qN_2(830torr)-qN_2(250torr)$

図5 イオン交換LSXの窒素吸着特性（25 ℃）
交換率は，K: 100 %, Na: 100 %, Li: 98 %, Sr: 97 %, Ca: 97 %, Mg: 72 %

もう一つの構成要素であるLSXは，Si/Al＝1.0のX（図4に構造を示す）であり，Wolfらにより1960年代に初めて合成された[12]。LSXの合成は，カリウムを添加して行なわれるのが特徴で，系統的な合成検討を行なったKuhlの報告によると，Na/(Na+K)＝0.75付近で高純度のLSXが得られている[13]。但しKuhlの方法は，熟成・結晶化時に撹拌しないことが必須のため，伝熱効率の面から工業的には不向きなプロセスであった。しかし近年になり，合成条件を最適化することにより，撹拌下でも高純度のLSXが生成できる技術が開発された[14]。

3.2 LiLSXの結晶構造と吸着サイト

3.2.1 なぜLiか[15]

イオン種を変化させたLSX型ゼオライトの窒素吸着量（25 ℃）を図5(a)に示す。イオンの価数とイオン半径の比Z/r（イオンの分極能）を横軸とし，酸素PSAの窒素吸着分圧および脱着分圧の一例である830，250 torrにおける窒素吸着量を示している。図5(a)によると，他の要因により低くなっているMgを除いて，圧力に関わらずイオンの分極能が大きいほど窒素吸着量は大きくなる傾向がある。これはイオンの分極能が大きいほど，イオンによる静電場と窒素の四重極子モーメントの相互作用が大きくなるからである。

しかし，PSAでは吸着－脱着の組合せにより窒素が系外へ排気されるため，これら圧力における吸着量の差，いわゆる有効窒素吸着量を考える必要がある。有効窒素吸着量とイオンの分極能の関係を図5(b)に示す。Liより分極能が大きくても小さくても

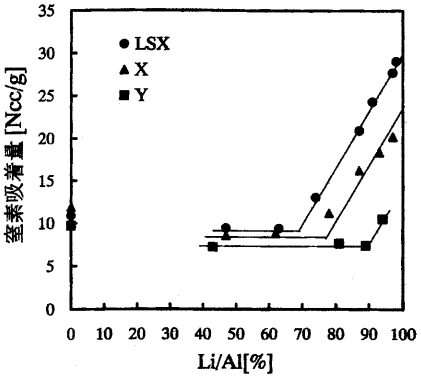


図6 (Li, Na) FAUの窒素吸着量 (700 torr, 25 ℃)
横軸: イオン交換率 (%), 縦軸: 吸着量 (Ncc/g)

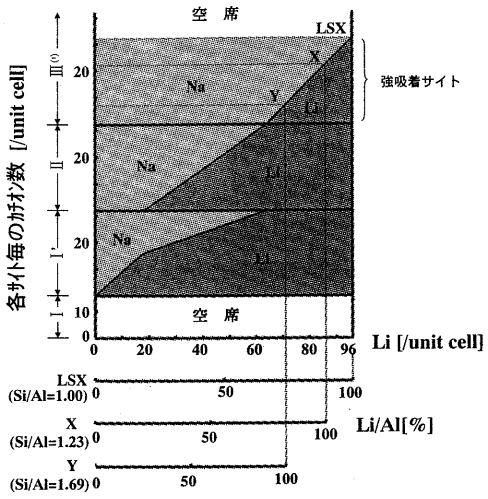


図7 活性化 (Li, Na) FAUのカチオンの位置 (仮説)

有効窒素吸着量は小さくなり，Liが酸素PSA法にとって最適なイオンであることが示されている。

Caなど分極能が大きすぎると，吸着圧では主吸着サイト (サイトII Ca: 28～31個/uc[16,17])，つまり2.1～2.3 mmol/g)での吸着が飽和に近づいているため，吸着量 (約35 Ncc/g，つまり約1.6 mmol/g) は頭打ちになる。その結果，有効窒素吸着量は大きくならない。Liは分極能が適度であり，吸着量は脱着圧で小さく吸着圧で大きいため，有効窒素吸着量は大きくなる。

なお，以上の議論はLSXについての結果であり，ゼオライト種が変わると変化する場合がある。それは，吸着量がイオンの位置に大きく依存するからである。また酸素PSAは，経済的な面から室温および大気圧付近で運転されているが，温度，圧力等が変化すれば，最適なイオンは変わってくる。

3.2.2 なぜLSXか[15,17,18]

LSX (Si/Al＝1.0) の他に，Si/Alの異なるFAU (X: Si/Al＝1.23，Y: Si/Al=1.69，以下LSX，X，Yをまとめて FAUと表記) について，Liイオン交換率を変化させたときの窒素吸着量 (25 ℃，700 torr) を図6に示す。横軸はLi交換率，縦軸はゼオライト1 g当たりに吸着した窒素容積で示している。(Li, Na) FAUの窒素吸着量は，交換率が高くなると途中から急激に増加しており，その閾値はY，X，LSXの順に低くなっている。また外挿した交換率100 %で比較すると，LiLSXはLiXの約1.3倍の吸着量を有している。これは単純なユニットセル当たりのLi数の比 (96/86≒1.1) より，かなり大きくなっている。

著者らは，これらの吸着現象がイオンの位置に基づくものと考え，著者らの結果及び文献の解析結果[19-22]から (Li, Na) FAUのイオンの位置について図7に示す仮説を立てた[15,17,18]。横軸はユニットセル当たりのLi数とLSX，X，Y毎のLi交換率，縦軸は各サイトにおけるユニットセル当たりのLi数とNa数で示している。この仮説では，Si/Alに関わらずユニットセル当たり64個以上のLiで，LiはサイトIII(')を占め始めるとしている。

次に窒素吸着量とLi,Naの位置との関係を明らかにするため，図6の結果を単位変換した。横軸を図7と同じユニットセル当たりのLi数とLSX，X，Y毎のLi交換率，縦軸をユニットセル当たりの窒素吸着分子数で示したものを図8に示す。窒素吸着分子数は，LSX，X，Yで良く一致しており，ユニットセル当たりのLiが64個以上で急激に増加している。これはサイトIII(')のLiが窒素の吸着サイトであることを示し，図7の仮説を支持している。

サイトIII(')は図4に示したように，4員環という小さい環に位置し，窒素の通り道であるスーパーケージの方へ突き出ている。この特異的な位置が原因でサイトIII(')のLiは，窒素吸着に特に有効になっているのだと考えられる。これに対し，サイトIおよびI' はスーパーケージに面していない。またサイトIIは，スーパーケージに面してはいるが，6員環に位置しているため，イオン半径の小さなLiは突き

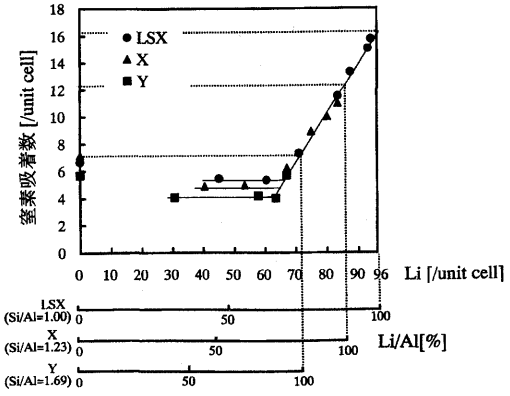


図8 (Li, Na) FAUの窒素吸着量 (700 torr, 25 ℃)
横軸: Li (/ユニットセル), 縦軸:吸着数 (/ユニットセル)

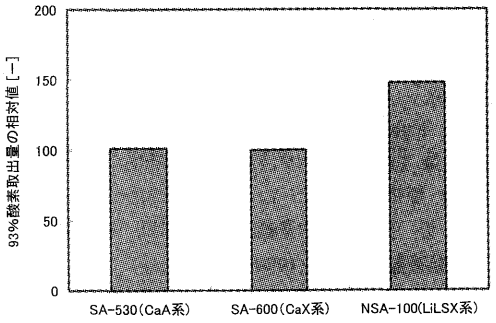


図9 LiLSX系吸着剤のPSA性能 (25 ℃)
SA-530(CaA系) を100とする93%酸素取出量の相対値

出ておらず，サイトIII(')と比べて窒素吸着にはあまり有効ではない。

LiLSXは，このサイトIII(')のLi数がX，Yと比べて特に多いため，窒素吸着量が多く，ひいては酸素PSA用ゼオライトとしての性能が優れていると考えられる。

3.3 LiLSXのPSA性能

現在，世界的には数社がLiLSX (X) 系吸着剤を製造しているが，日本では東ソー (株) のみである[23]。東ソー (株) 製のLiLSX系吸着剤 (商品名NSA-100) と汎用型のCaA系吸着剤およびCaX系吸着剤について，PSA性能の一つの指標である酸素取出量の相対値を図9に示す。評価条件等の要因により，数値の単純な比較はできないが，LiLSX系吸着剤は，汎用型吸着剤に比べて約1.5倍と大幅に性能がアップしている。

3.4 その他の研究

以下に著者ら以外のグループによって行われた研究結果を紹介する。

Naに対するLiの優位性については，密度汎関数法を用いたシミュレーションにより考察されている[24]。LiLSX (およびLiX) の構造については，著者らの発表の他に，中性子線回折[25-28]，NMR[27,29,30]，シミュレーション[31,32]と多数報告されている。結果は概ね，図4の仮説と一致している。

窒素の吸着サイトについては，間接的 (構造と吸着量の相関[30]) および直接的 (窒素吸着状態でのNMR[33]) にサイトIII(')であることが示されている。またLiLSXの静電場強度は，IR測定から算出されている[34,35]。さらに窒素吸着量等については，実験[36]およびシミュレーションの結果[37,38,39]が報告されている。

4. おわりに

一昨年ボルチモアで行われた第12回IZCでは，LiX (LSX) およびLSX関連の発表は7件にも上った。ローシリカゼオライトによる空気成分ガスの物理吸着現象は，古くから研究対象とされてきたものである。しかし産業界からの要望により，近年，再度研究が活発になってきたように思われる。今後，日本でもより活発に研究が進むことを期待する。

文 献

1) M. R. Cannon., *Oil Gas J*, **51**, 268 (1952).
2) C. W. Skastrom, *Ann N. Y. Acad. Sci.*, **72**, 751 (1959).
3) C. W. Skastrom, USP 2944627 (1960).
4) 森下 悟, 分離技術の新しい展開と先端産業への対応, 化学工学協会関西支部編, (1985).
5) 川井雅人, 化学工学関東支部編, 最近の化学工学, 50, 過"吸着" (1998).
6) M. Kawai, Kaneko, *Gas Separation & Purification Mar.*, 13 (1989).
7) D. W. McKee, USP 3140933 (1964).
8) C. G. Coe, T. R. Gaffney, and R. S. Srinivasan, USP 4925460 (1989).
9) C. G. Coe, T. R. Gaffney, R. S. Srinivasan, and T. Naheiri, *Separation Technology*, 267 (1994).
10) C. G. Coe, T. R. Gaffney, H. X. Li, Y. Xiong, J. A. Martens, and P. A. Jacobs, USP 5562756 (1996).
11) S. J. Weigel, J. E. MacDougall, C. G. Coe, Y. L.

Xiong, J. A. Martens, P. A. Jacobs, and P. A. Webley USP 5779766 (1998).
12) F. Wolf, H. Furtig, and E. Lemintz, ***DDR Pat.*** 43221 (1966).
13) G. H. Kuhl, *Zeolites*, **7**, 451 (1987).
14) 船越 肇, 白倉義法, 八ツ波俊祐, 山本和明, 小川展弘, 毛利 隆, 原田 敦 (東ソー)., 特開平10-310422.
15) 吉田 智, 平野 茂, 白倉義法, 神岡邦和, 原田 敦, 東ソー研究報告, 43, 51 (1999).
16) G. Vitale, L. M. Bull, R. E. Morris, A. K. Cheetham, B. H. Toby, C. G. Coe, and J. E. MacDougall, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16087 (1995).
17) S. Yoshida, N. Ogawa, K. Kamioka, S. Hirano, and T. Mori, *Adsorption*, **5**, 57 (1999). (Proceedings of the Pacific Basin Workshop on Adsorption Science and Technology 1997).
18) 吉田 智, 神岡邦和, 平野茂, 毛利隆, 第13回ゼオライト研究発表会講演予稿集 (1997).
19) C. Forano, R. C. T. Slade, E. K. Andersen, I. G. K. Andersen, and E. Prince, *Journal of Solid State Chemistry*, **82**, 95 (1989).
20) H. Herden, W.-D. Einicke, R. Schollner, W. J. Mortier, L. R. Gellens, and J. B. Uytterhoeven, *ZEOLITES*, **2**, 131 (1982).
21) Y. F. Shepelev, *ZEOLITES*, **10**, 61 (1990).
22) H. Herden, W.-D. Einiche, R. Schollner, and A. Dyer, *Journal of Inorganic Nuclear Chemistry*, **43**, 2533 (1981).
23) ガスレビュー増刊 "工業ガス分離装置の市場と技術" (1999).
24) I. Papai, A. Goursot, F. Fauja, D. Plee, and J. Weber, *J. Phys. Chem.*, **99**, 12925 (1995).
25) J. Plevert, F. D. Renzo, F. Fauja, and G. Chiari, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 10340 (1997).
26) J. Plevert, F. D. Renzo, F. Fauja, and G. Chiari, *Materials Science Forum*, 803 (1998).
27) M. Feuerstein and R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, **10**, 2197 (1998).
28) 池田卓史, 小平哲也, 神山 崇, 泉富士夫, 第15回ゼオライト研究発表会講演予稿集 (1999).
29) J. Plevert, L. C. Menorval, F. Renzo, and F. Fajula, *J. Phys. Chem. B*, **102**, 3412 (1998).
30) M. Feuerstein, G. Engelhardt, P. L. McDaniel, J. E. MacDougall, and T. R. Gaffney, *Microporous and Mesoporous Materials*, **26**, 27 (1998).
31) C. F. Mellot and A. K. Cheetham, *Solid State Chemistry and crystal chemistry*, 737 (1998).
32) C. F. Mellot and A. K. Cheetham, *Proceedings of the 12th IZC*, 2767 (1999).
33) M. Feuerstein and R. F. Lobo, *Chem. Commun.*, 1647 (1998).
34) 田中倫生, 斉藤宏秋, 山崎達也, 日本化学会第78春季年会予稿集 (2000).
35) K. M. Bulanin, R. F. Lobo, and M. O. Bulanin, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 1269 (2000).
36) I. G. Bajusz and J. G. Goodwin, *Langmuir*, **13**, 6550 (1997).
37) A. J. Richards, K. Watanabe, N. Austin, and M. R. Stapleton, *Journal of Porous Materials*, **2**, 43 (1995).
38) J. Lignieres and P. Pullumbi, *Proceedings of the Sixth International Conference of Fundamentals of Adsorption*, 719 (1998).
39) S. R. Jale, M. Bulow, F. R. Fitsh, N. Perelman, and D. Shen, *J. Phys. Chem. B*, **104**, 5272 (2000).

Recent Zeolites for Oxygen-PSA

Satoshi Yoshida and Satoru Morishita
Tosoh Corporation

The production cost of oxygen by pressure swing adsorption is decreasing through the improvements of process and adsorbents. The process of atmospheric pressure adsorption and vacuum desorption became mainly used. High performance adsorbent LiX and super high performance adsorbent LiLSX are begun to use in industry. Lithium ion has moderate polarizability and LSX has much more nitrogen adsorption site (lithium ions at site III(')) than X. LiLSX has 1.5 times larger performance than conventional Ca-exchanged adsorbents.

Keywords: Adsorption, Lithium, LSX, Air Separation, PSA

《解 説》

ベータ型ジンコシリケート CIT-6: その合成と種々のベータ型ゼオライト合成への利用

武脇隆彦
三菱化学株式会社 横浜総合研究所

ベータ型構造の新しい大口径ジンコシリケートであるCIT-6（California Institute of Technology Number-6）がTEAOH（tetraethylammonium hydroxide）をテンプレートとして用い，Li^+，Zn^{2+}を含む反応混合物から合成できた。合成条件について調べた結果，Li^+，Zn^{2+}，TEAOHの濃度には，CIT-6合成のための決まった濃度領域がある事がわかった。

また，ZnがCIT-6の骨格内に組み込まれている事を^{29}Si MAS-NMRを用いて確認した。CIT-6はAl-ベータと異なり，酢酸水溶液で処理する事によりTEAカチオンを容易に抽出する事ができる。同時にZnも抽出され，処理温度により，高度に疎水的なSi-CIT-6や内部シラノール基を有するSi-CIT-6が得られる。この特徴を利用する事により，種々の性質を持ったベータ型構造のゼオライトの合成が可能である。

1. はじめに

結晶性ジンコシリケートとは，通常のアルミノシリケートのAlの代わりにZnが入ったものであり，触媒，吸着剤，イオン交換材料としてアルミノシリケートとは異なる性質が期待されている。すでに本誌においての吉川による解説記事[1]にあるように，Zn濃度の高いジンコシリケート（Si/Zn＜5）は3員環を有する構造を持ちやすい。例としては，VPI-7[2-7]，VPI-9[5-8]，RUB-17[9]等があげられる。これに対して，VPI-8[5,6,10-13]は高シリカゼオライトであり，12員環，1次元構造で，新規なpinwheel unitを有している。また，このpinwheel unit間に4員環を加えていくことにより，14員環以上の超大孔径を有するゼオライトができる事が提案されている[11]。

筆者らもそのような超大口径ジンコシリケートの合成を目指して研究をおこなってきたが，未だ実現できていない。しかし，その過程で，新規なZnが骨格内に入ったベータ型ゼオライトを合成する事ができた。筆者らはこれをCIT-6（California Institute of Technology Number-6）と称している。

一方，ベータ型ゼオライトは科学的，工業的興味から，種々の性質のものの合成が望まれている。我々はCIT-6について色々調べていくうちに，CIT-6がこれまでのゼオライトに無い特異な性質を持ち，これを利用して多くの種類のベータ型ゼオライトの合成が可能である事がわかった。本稿では，これらについても解説する。

2. CIT-6の合成[14,15]

高シリカジンコシリケートであるVPI-8合成のための典型的なゲル組成は，$0.2LiOH:0.4TEAOH:0.1Zn(OAc)_2:SiO_2:30H_2O$（TEAOH:tetraethylammonium hydroxide）である。このような一般的なVPI-8の出発反応混合物は白色ゲルである。またVPI-7やVPI-9のような他のジンコシリケートも白色ゲルから合成される。これに対してCIT-6は透明溶液から合成されるはじめてのジンコシリケートである。

出発反応混合物の組成を変えて，$0.05LiOH:0.55TEAOH:0.03Zn(OAc)_2:SiO_2:30H_2O$（シリカ原料はLudox HS-30）とすると，透明溶液となり，これをオートクレーブに仕込み150 ℃で加熱すると，3日

〒227-8502 横浜市青葉区鴨志田町1000番地
三菱化学株式会社 横浜総合研究所

後我々がCIT-6と名付けたベータ型構造のジンコシリケートが得られた。さらに加熱を続けると，CIT-6とVPI-8の混合物が得られ（5日後），最終的には完全なVPI-8が得られた（7日後）。

このように，上記のような透明溶液から，まずCIT-6が形成され，その後VPI-8に変換されていく事がわかる。

一般に，ベータ型ゼオライトの水熱合成では，Al^{3+}が結晶化に重要な役割を果たしており，通常TEAOHをテンプレートとして用いた場合，SiO_2/Al_2O_3比が250以上のものの合成は容易では無い[16]。これに対して，Alを実質的に含まないベータ型のジンコシリケートであるCIT-6が簡単に合成できる事は興味深い。そこで，CIT-6の合成条件について種々検討した結果，次のような事がわかった。

① Li^+とZn^{2+}の両方が必須であり，Li^+をNa^+に代替してもCIT-6は得られない。

② CIT-6の結晶化が生じるLi^+とZn^{2+}の濃度には，ある決まった領域がある。

③ 比較的高いTEAOH濃度（TEA/Si比が0.55以上）が必要で，この比が低い場合はVPI-8しか得られない。

④ 反応温度は135～150 ℃が良く，175 ℃のような高温ではVPI-8しか得られない。

これらの結果と，ベータ型アルミノシリケートはアルカリ金属イオンを含まない系からも合成できる事[17]から考えると，次のような事が示唆される。Znが骨格に入ったベータ構造を形成する際，骨格中のZnにより生じる二つのマイナスチャージを補償する必要がある。ジンコシリケートの場合はアルミノシリケートに比べて，Alと同量のZnが存在した場合，電荷補償のために2倍のカチオンが必要となる。その場合，TEAカチオンだけで補償しようとしてもベータ構造のユニットセルに収まらず，小さい無機カチオンであるLi^+によりバランスする必要が生じてくる。そのため，ジンコシリケートアニオンとTEA^+，Li^+の間の微妙な相互作用がCIT-6の結晶化のために極めて重要であると考えられる。

以上の種々の検討から，CIT-6合成のための最適条件としては，出発反応混合物の組成が0.05LiOH:0.65TEAOH:0.03$Zn(OAc)_2$:SiO_2:30H_2Oであり，150 ℃，4日間の水熱合成条件が適当である。

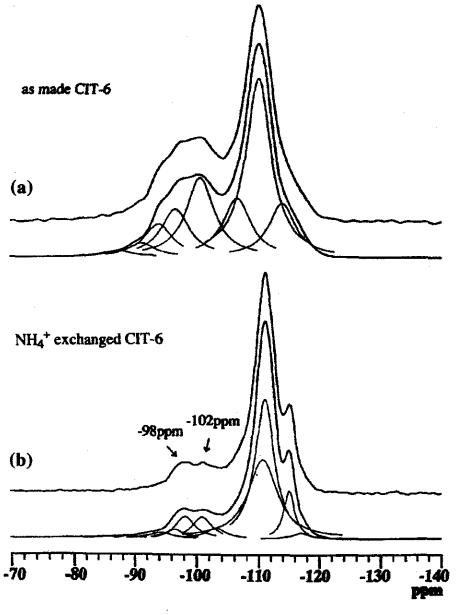


図1 ^{29}Si MAS-NMR spectra.
(a) as-made CIT-6, (b)NH^{4+}exchanged CIT-6

3. CIT-6のキャラクタリゼーション[14,18]

CIT-6はVPI-8よりもはるかに多くのイオン交換容量を持ち，Znがベータ構造の骨格内に組み込まれている事を示している。さらに，^{29}Si MAS-NMRを用いて，それの確認を試みた。as-made品のCIT-6の^{29}Si MAS-NMRの結果を図1(a)に示す。－90から－105 ppmの領域に数個のピークが複雑にあらわれ，これらを区別する事はできなかった。その原因の一つとして，ゼオライト内にあるTEA^+が影響していると考え，NH_4^+で部分的に交換させたサンプルを調製した。その^{29}Si MAS-NMRの結果は図1(b)のようになり，Q3サイト，あるいはSi(1Zn)サイトに帰属される領域[7]に－98 ppmと－102 ppmの2本のピークが観測された。これを^1H-^{29}Si CP/MAS-NMRで分析したところ，この2本のうち，－102 ppmのピークのみが増大して観測された。この結果から－102 ppmのピークがQ3サイトに起因するものであり，－98 ppmのピークがSi(1Zn)サイトに帰属される事がわかった。このNMRの結果と元素分析，イオン交換容量の結果をあわせて考えると，Znは図2に示すような二つの配位状態をしていると考えられる。

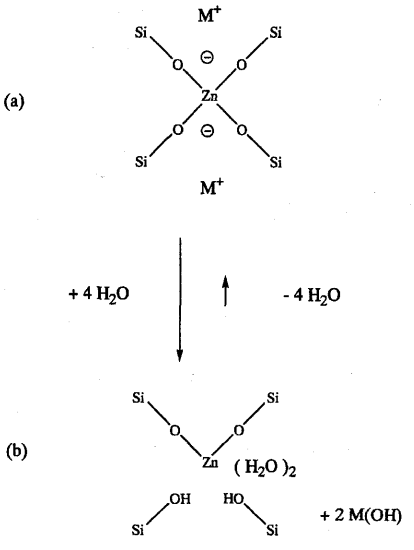


図2 Znの配位構造

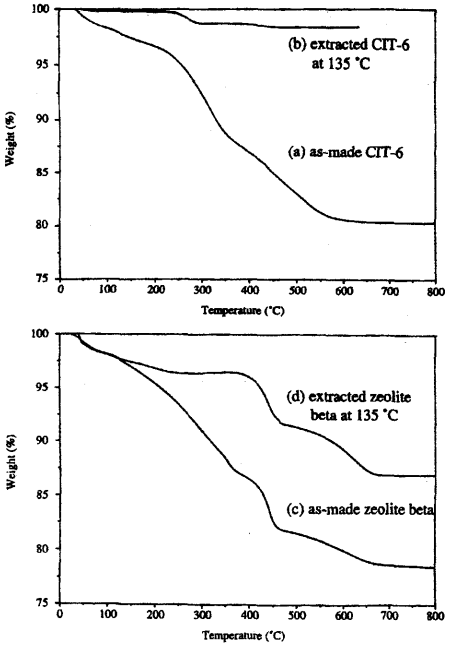


図3 TGA patterns. (a) as-made CIT-6, (b) extracted CIT-6, (c) as-made Al-ベータ, (d) extracted Al-ベータ

4. CIT-6の溶媒によるテンプレートの除去[18)]

図3にCIT-6とAl-ベータのTGA結果を示す。これから，CIT-6の方がより低い温度でゼオライト内の有機物の除去が完了している事がわかる。この結果より，CIT-6は溶媒による抽出でテンプレートが取り除けるのではないかと考えた。酢酸水溶液により135 ℃で抽出を試みたところ，ほとんどのテンプレートが除去できた。これに対して，Al-ベータで同様な処理を行った場合は40 %程度しか除去できなかった（図3）。また，60 ℃程度の低温でもCIT-6の場合は90 %程度のテンプレートが除去可能であった。これらの結果について処理後のSi/Zn比とあわせて表1にまとめて示した。これらの結果はCIT-6の骨格とTEAカチオンとの相互作用がAl-ベータとは異なり，かなり弱いものであるという事を示している。

表1 種々の方法によるas-made CIT-6からのTEAカチオンの除去効果

Molecular sieves	Method	% TEA removed[a]	Si/Zn ration from elemental analysis
CIT-6	none	0	32
CIT-6	calcined at 550 ℃	100	32
CIT-6	extracted with acetic acid at 135 ℃ for 2 d[b]	>90	>2000
CIT-6	extracted with acetic acid at 60 ℃ for 3 d[b]	90	452
CIT-6	extracted with NH_4NO_3aq at 80 ℃for 10 h[c]	65	32
Al-containing CIT-6	none	0	22(56)d
Al-containing CIT-6	extracted with acetic acid at 135 ℃ for 2 d[b]	85	>2000(57)[d]

[a] (1.0 −(% weight loss for extracted sample/% weight loss for as-made sample))×100 %.
[b] 0.1 g molecular sieve/6 ml AcOH/10 ml H_2O.
[c] 0.1 g molecular sieve/10 ml 1M-NH_4NO_3aq, 4 times repeated.
[d] Values in parentheses are Si/Al ratio.

図4にCIT-6のXRD図を示したが，テンプレート抽出後も高い結晶性を維持したままのベータ型構造である事がわかる。

5. CIT-6の特徴とベータ型ゼオライト合成への利用[18)]

前項でCIT-6は溶媒抽出により容易にテンプレートの除去が可能である事を示した。図5にas-made品，550 ℃での焼成品，135 ℃での抽出品の^{29}Si MAS-NMR図を示す。この図でわかるように，抽出品の結果は他のものと大きく異なっている事がわかる。すなわち，Q4サイト領域以外のQ3サイトやSi(1Zn)サイトの領域にはピークが観測されず，Q4

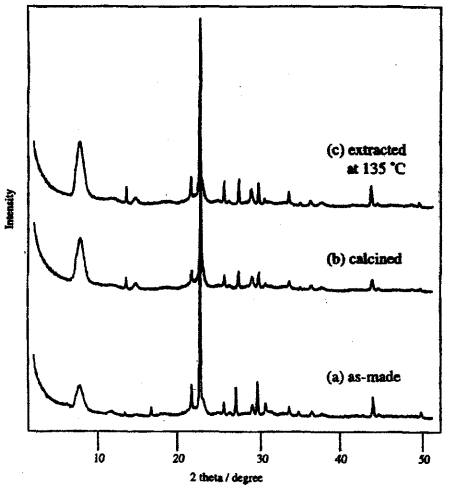


図4 XRD patterns. (a) as-made CIT-6, (b)calcined CIT-6, (c) extracted CIT-6 at 135 ℃

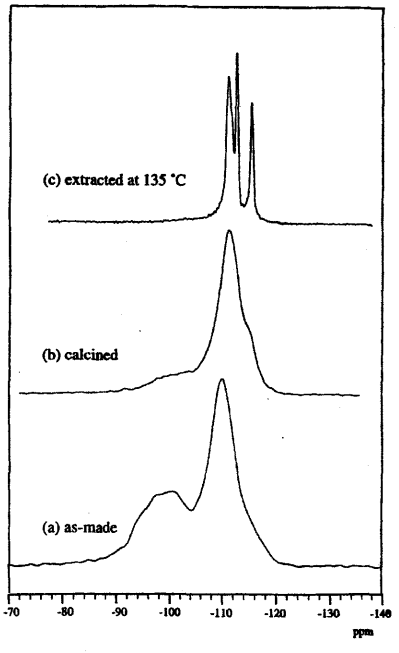


図5 ^{29}Si MAS-NMR spectra. (a) as-made CIT-6, (b) calcined CIT-6, (b) extracted CIT-6 at 135 ℃

サイトも数種のピークに分裂している。このようなスペクトルはF法合成や，高温条件下で強度に脱Al処理したSi-ベータと類似している[19-21]。これは，抽出操作により，テンプレートが除去されると同時にZnも抽出され，さらに，面白い事にテンプレートや

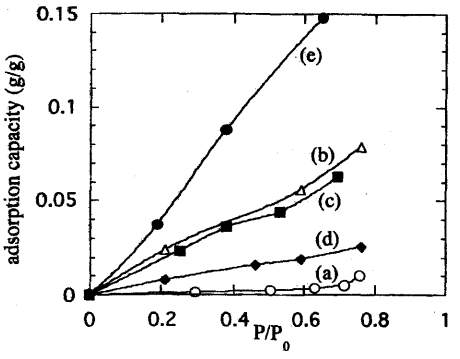


図6 水の吸着等温線 at 25 ℃. (a) extracted CIT-6 at 135 ℃, (b) calcined CIT-6, (c) Al-inserted CIT-6(extracted at 60 ℃), (d) extracted Al-containing CIT-6, (e) calcined Al-ベータ

Znの除去により生じるであろう欠陥サイトやシラノール基もアニールされ，結果的に欠陥部分の少ない，高度に疎水的なSi-ベータ型ゼオライトが得られた事を示している。このようにして調製されたSi-CIT-6は800 ℃以上の高温で焼成処理を行っても安定であり，結晶化度は変化しない。

CIT-6の焼成品，135 ℃抽出品の水の吸着等温線を図6に示す。これから明らかなように，抽出により得られたSi-CIT-6はきわめて疎水的である事がわかる。疎水的なSi-ベータはF法により水熱合成が可能であるが[19]，HFを使用しなければならず，得られるゼオライトの粒径が数ミクロンと比較的大きい。これに対して，このCIT-6を利用した疎水性ベータ型ゼオライトの合成方法は，HFを使用せず，テンプレートも原理的には回収可能であり，粒径が小さいゼオライトが得られるという点で，使用目的によっては，より有用であると言える。

また，表1に示したようにCIT-6は60 ℃の低温でも酢酸水溶液を用いた抽出操作により，ほとんどのテンプレートが除去できる。この場合もZnはほとんど抽出される。しかし，60 ℃抽出品の^{29}Si MAS-NMRを測定すると，135 ℃抽出品と異なり，Q3サイトに帰属されるピークが観測される。これは，60 ℃と低温で抽出した場合はテンプレート，Znが除去されるのは同様であるが，Znが抜けた後の内部シラノール基がそのまま残存している事を示している。この内部シラノール基を利用する事により，Al，B，Fe，Ti等の他の金属をベータ骨格内に導入する事が

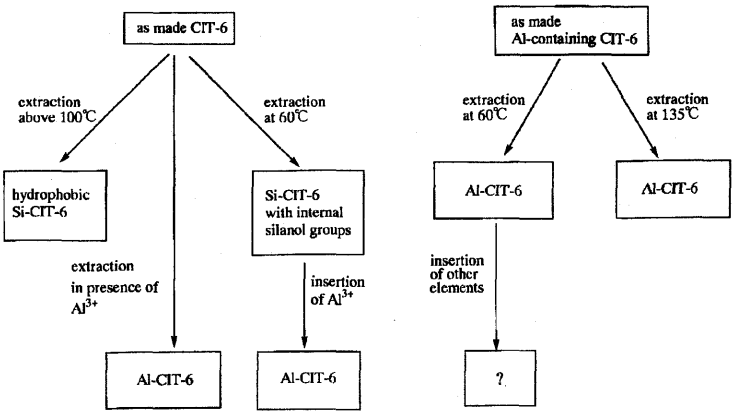


図7 CIT-6を用いたベータ型ゼオライトの合成

可能である。

これまで示してきたCIT-6の特徴を利用する事により，図7に示すように様々な性質のベータ型ゼオライトが合成可能である。ここではAlを含有したCIT-6の例を紹介する。as-madeCIT-6を60 ℃で抽出する事により，内部シラノール基を持ったSi-CIT-6を得る。それと硝酸Al水溶液を80 ℃で接触させる事により，Al-CIT-6が得られる。これの^{29}Si MAS-NMR図を図8(a)に示す。−102 ppmのブロードなQ3サイトのピークの上にSi(1Al)サイトに起因すると考えられる−104 ppmのピークが観測される[21]。またAlの導入はas-madeのCIT-6を硝酸Alの酢酸水溶液で処理する事により，テンプレート，Znの除去と同時に行う事も可能である。

Al含有のCIT-6（Zn-Al-ベータ）も，出発反応混合物にAl原料を加える事により容易に合成ができる。これについても同様にテンプレート，Znが抽出可能である。このAl含有CIT-6を135 ℃で酢酸水溶液により処理すると，すべてのZnと80 %以上のテンプレートが抽出され，Al-CIT-6が得られる（表1）。

これの^{29}Si MAS-NMR図を図8(b)に示す。−105 ppm付近にブロードなピークが見られ，これはQ3サイトとSi(1Al)サイトより生じていると考えられる。これらのAl-CIT-6の^{27}Al MAS-NMRを測定すると52 ppm付近にゼオライト骨格内に組み込まれた4配位Al種によるピークが観測される。

このようにして調製したベータ型アルミノシリケートであるAl-CIT-6の^{29}Si MAS-NMR図を通常の合成法により作ったAl-ベータのそれと比べると

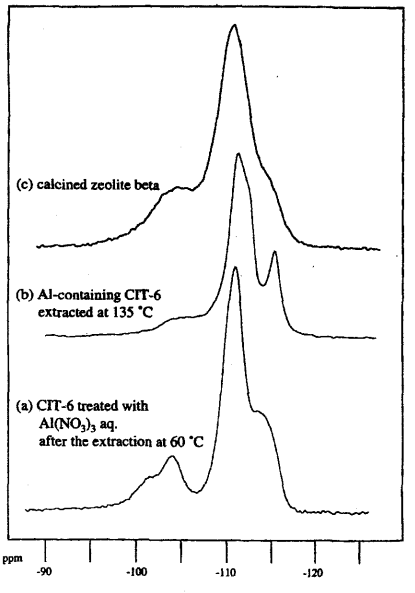


図8 ^{29}Si MAS-NMR spectra. (a) Al-inserted CIT-6(extracted at 60 ℃), (b) extracted Al-containing CIT-6, (c) calcined Al-ベータ

(図8)，Q3サイト領域の割合が小さく，またQ4サイトが数種に分裂しているという違いがある事がわかる。その要因の一つとして，Q3サイトのアニーリングが考えられる。その結果，通常のAl-ベータよりもより疎水的である事が予想される。図6(c)-(e)にこれらの水の吸着等温線を示したが，通常のAl-ベータに比べて，AlをSi-CIT-6に導入したAl-CIT-6の方が疎水的であり，Al含有CIT-6から抽出

して調製したAl-CIT-6がより疎水的である事がわかる。このように，CIT-6を原料にして種々の吸着性能を持ったベータ型アルミノシリケートが合成可能である事がわかる。また，この方法は他のヘテロ原子にも適用でき，CIT-6から種々の性質のベータ型メタロシリケートの合成が可能である。

6. おわりに

本稿ではCIT-6についての合成と特徴，その利用について記してきたが，CIT-6からは他にも色々な新しいゼオライト合成へのヒントを汲み取る事ができる。たとえば，3次元構造のCIT-6が1次元のVPI-8の途中の段階で生じるという現象から，他の1次元構造のゼオライトにおいても合成条件を工夫する事により，その途中段階での準安定な3次元構造のゼオライトを得られるかもしれない。また，もしZnがAlなどと違い，ある特定のサイトに配位する傾向があるとすれば，Znを除去したところへAlを導入する事により，Alの配位状態がランダムでないゼオライトが得られ，それは触媒性能や吸着性能に影響を及ぼすかもしれない。このような様々な角度からのジンコシリケートの研究の発展を期待したい。

謝　辞

本稿で紹介した内容は筆者がCalifornia Institute of TechnologyのMark E. Davis研究室で行った研究であり，指導していただいたDavis教授，協同で研究を行って，現在はUniversity of Michiganに在籍しているLarry W. Beck教授，公私にわたり有益な助言をいただいた辻勝行博士（現：昭和電工(株)）を始めとするDavis研究室の方々，2年間の海外留学の機会を与えて頂いた三菱化学（株）に感謝致します。

文　献

1) 吉川正人, ゼオライト, **15**, 12 (1998).
2) M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1175 (1991).
3) M. J. Annen, M. E. Davis, J. B. Higgins, and J. L. Schlenker, *Mater. Res. Soc. Proc.*, **233**, 245 (1991).
4) M. J. Annen and M. E. Davis, *Synthesis of Microporous Materials*, Vol.1, (Van Nostrand Reinhold, New York, 1992), p.344.
5) M. J. Annen, Ph. D. dissertation, Blacksburg, VA,1992.
6) M. J. Annen and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **1**, 57 (1993).
7) M. A. Camblor and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **98**, 13151 (1994).
8) L. B. McCusker, R. W. Grosse-Kunstkeve, Ch. Baerlocher, M. Yoshikawa, and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **6**, 295 (1996).
9) C. Rohrig and H. Gies, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **34**, 63 (1995).
10) M. A. Camblor, M. Yoshikawa, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Synthesis of Microporous Materials: Zeolites, Clays, Nanocomposites*, Marcel Dekker, New York, p.243 (1996).
11) C. C. Freyhardt, R. F. Lobo, S. Khodabandeh, J. E. Lewis Jr., M. Tsapatsis, M. Yoshikawa, M. A. Camblor, M. Pan, M. M. Helmkamp, S. I. Zones, and M. E. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 7299 (1996).
12) M. Yoshikawa, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **11**, 127 (1997).
13) M. Yoshikawa, S. I. Zones, and M. E. Davis, *Microporous Mater.*, **11**, 137 (1997).
14) T. Takewaki, L. W. Beck, and M. E. Davis, *Top. Catal.*, **9**, 35 (1999).
15) T. Takewaki and M. E. Davis, U. S. Patent filed 1998.
16) J. Perez-Pariente, J. A. Martens, and P. A. Jacobs, *Zeolites*, **8**, 46 (1988).
17) M. A. Camblor, A. Corma, A. Mifsud, J. Perez-Pariente, and S. Valencia, *Progress in Zeolite and Microporous Materials, Studies in Science and Catalysis*, **105**, 341 (1997).
18) T. Takewaki, L. W. Beck, and M. E. Davis, *J. Phys. Chem.*, **103**, 2674 (1999).
19) M. A. Camblor, A. Corma, and S. Valencia, *Chem. Commun.*, 2365 (1996).
20) C. A. Fyfe, H. Strobl, G. T. Kokotailo, C. T. Pastor, G. E. Barlow, and S. Bradley, *Zeolites*, **8**, 132 (1988).
21) J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, and J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 1 (1998).

CIT-6, Zincosilicate with the *BEA Topology: Its Synthesis and Use as a Precursor to a Family of *BEA-type Molecular Sieves

Takahiko Takewaki
Mitsubishi Chemical Corporation, Yokohama Research Center

A new, large pore zincosilicate denoted CIT-6 with the framework topology of zeolite beta has been synthesized from reaction mixtures containing Li^+, Zn^{2+} and tetraethylammonium hydroxide (TEAOH) as a structure-directing agent. The effects of the concentrations of Li^+, Zn^{2+} and TEAOH on the preparation of CIT-6 are investigated and it is shown that there are critical ranges in concentration for all three components for the crystallization of pure CIT-6. The incorporation of Zn^{2+} into the CIT-6 framework is confirmed by ^{29}Si MAS-NMR. CIT-6 is the first molecular sieve to contain framework zinc sites accessible to organic molecules.

CIT-6 can be used as a precursor to a family of *BEA-type molecular sieves. Unlike zeolite beta, TEA cations can be easily extracted with acetic acid containing solution from CIT-6. The extraction simultaneously removes TEA cations and zinc, and forms a highly hydrophobic Si-CIT-6 with very little defects or Si-CIT-6 with internal silanols depending on temperatures. Applying such properties of CIT-6, a wide range of new molecular sieve materials that are of the *BEA-type can be prepared.

Keywords: Zincosilicate, CIT-6, VPI-8, Extraction, Hydrophobicity, *BEA

《解 説》

有機官能基を有するモレキュラーシーブ

辻 勝行
昭和電工株式会社 総合研究所

ゼオライト等の結晶性モレキュラーシーブの細孔内に有機官能基を導入し，官能基のもつ化学的機能とゼオライトの有する形状選択的機能を組み合わせることはミクロポーラスマテリアルのポテンシャルを大きく拡張する技術として注目される。近年著者が在籍したグループで有機官能基をSi-C共有結合を介してその細孔内に保有する結晶性モレキュラーシーブ（Organic-functionalized Molecular Sieve (略してOFMS)）の合成法が開発された。本稿では*BEA型構造のOFMSを中心にその合成方法とキャラクタリゼーション結果について概説し，合成上のポイントやその汎用性について紹介する。適切な方法で調製・修飾された*BEA型OFMSは有機官能基にほぼ完全な形状選択性を付与することができる。しかし，細孔内に有機基が存在するがために拡散速度が低下するという問題も抱えている。

1. はじめに

有機と無機の複合化は様々な分野で機能材料を開発するための一つの重要なアプローチとして検討されている。シリカ系のポーラス材料においてもその表面を有機官能基で修飾して新たな機能を付与しようとする試みは古くからあり，クロマトグラフィーで常用される有機修飾型シリカゲル等で実用化されている。

近年開発されたMCM-41に代表されるピリオディックメソポーラスマテリアルに様々な有機官能基を導入した例も多く既に優れた総説もある[1]。これらは有機基の導入方法によって二つに大別できる。一つはメソポーラスマテリアルに有機基をもつシラン化合物をグラフトする方法[2,3]であり，もう一つは有機基をもつシラン化合物の存在下でメソポーラスマテリアルを合成し，その後鋳型として用いた界面活性剤を除去するという方法である[4,5]。さらに，最近では有機部位をメソポーラスマテリアルの骨格の一部として導入した材料も開発され[6,7]，今後の展開が期待される。

有機官能基をゼオライト等のミクロポーラスマテリアルに導入する試みは1991年にCormaらによって報告されている[8]。USYのメソポアに有機シラン化合物をグラフトしているが，ミクロポアへの導入には成功していない。Cauvelらは同じくY型ゼオライトへの有機シラン化合物のグラフトを検討し，有機基が外表面に選択的に導入されることを見出している[9]。これらの結果を見ると通常のグラフト的方法で有機基をミクロポアに導入することは困難であるようだ。

1997年に我々は有機官能基をSi-C共有結合を介してミクロポア中に保有するモレキュラーシーブ（Organic-functionalized Molecular Sieve (OFMS)）の合成に初めて成功し，翌1998年に公表した[10,11]。これは有機基を有するアルコキシシラン（一般式: $R\text{-}Si(OR')_3$）の存在下でモレキュラーシーブを合成した後，結晶化に用いたStructure-directing Agent（SDA）を除去するという方法によるものである。以後，同グループでOFMSの研究が進められ，これまでの間に順次成果が報告されている[12-16]。本稿では最も良好な結果が得られた*BEA型構造を有するOFMSを中心にその合成とキャラクタリゼーション結果について概説する。最後にOFMSの合成上のポイントやその汎用性についても若干議論してみたい。

2. *BEA型OFMSの合成とキャラクタリゼーション

2.1 合成スキーム

図1に我々が開発した*BEA型構造を有する

〒210-0867 川崎市川崎区扇町5-1
昭和電工株式会社 総合研究所川崎研究室

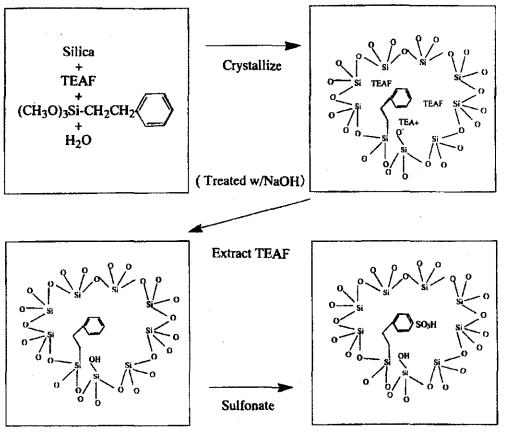


図1　スルホフェネチル基を有する*BEA型OFMSの合成スキーム[11]

OFMSの合成スキームをスルホフェネチル基を導入した例で概念的に示す。これはCamblorらが見出したフルオライド法による*BEA型ピュアシリカモレキュラーシーブの合成方法[17]を改良し，OFMS合成に適用したものである。Camblorらはテトラエチルアンモニウムヒドロキシド（TEAOH）水溶液を用いてシリカ源であるテトラエチルオルソシリケート（TEOS）を加水分解した後，フッ化水素酸（HF）で中和して水熱合成に供するゲルを調製している。我々はこれに代わってテトラエチルアンモニウムフルオリド（TEAF）水溶液を最初から用い，TEOSの加水分解をTEAF存在下で行った。こうすることで，サイズの揃った結晶（1～5 μm）を得ることができた。また，中性付近でアルコキシドの加水分解を行うため$R\text{-}Si(OR')_3$とTEOSの加水分解速度が同じオーダーになって有機官能基（をもつSi）が均一に分散するという効果も期待できる。

このようにして得られたSDAを含有する状態の結晶（as-made）からSDA（TEAF）を除去し，その細孔内にSi-C共有結合を介して有機官能基を保有する*BEA型モレキュラーシーブを得る。導入した有機基を有機合成的手法を用いて他の官能基に変換することもでき，図1の例ではフェネチル基をSO_3と接触させることによってスルホフェネチル基に変換している。

以下，合成の各ステップについてキャラクタリゼーションの結果を交えて説明する。

表1　様々な$R\text{-}Si(OMe)_3$存在下での*BEA型モレキュラーシーブの合成結果[13]

$R\text{-}Si(OMe)_3$[a]	Time (days)
None (pure-silica)	5
2-Cyanoethyltrimethoxysilane	15
3-Iodopropyltrimethoxysilane	15
Allyltrimethoxysilane	17
3-Bromopropyltrimethoxysilane	17
3-Aminopropyltrimethoxysilane	18
N,N-Dimethyl-3-aminopropyltrimethoxysilane	21
Phenethytrimethoxysilane	27
2-(4-Chlorosulfonylphenyl)ethyltrimethoxysilane	28
3-Mercaptopropyltrimethoxysilane	47

a　$R\text{-}Si(OMe)_3$/TEOS＝0.02, Temp.＝140 ℃

表2　フェネチル基を有する*BEA型モレキュラーシーブの合成結果[14]

Silica Source[a]	Heteroatom[b]	Seed	Temp.(℃)	Crystallization time (Days)
TEOS	None	No	140	19
TEOS	None	Yes	140	9
TEOS	Al	No	140	31
TEOS	Al	Yes	140	10
TEOS	B	No	140	31(amorphous)
TEOS	B	Yes	140	10
TEOS	None	No	160	6
TEOS	None	Yes	160	4
TEOS	Al	Yes	160	6
TEOS	B	Yes	160	6
TEOS	None	No	170	4(BEA＋MFI)
TEOS	None	Yes	170	3
TEOS	Al	Yes	170	4
TEOS	B	Yes	170	4
Cab-O-Sil M5	None	No	140	38
Cab-O-Sil M5	None	Yes	140	34
Ludox HS-30	None	No	140	38
Ludox HS-30	None	Yes	140	34

a　$R\text{-}Si(OMe)_3/SiO_2$＝0.02
b　When added, heteroatom/Si＝0.02

2.2　As-made OFMSの合成

表1に様々な有機官能基を持つトリメトキシシラン$R\text{-}Si(OMe)_3$の存在下で*BEA型モレキュラーシーブの合成を行った例を示す。市販されている大概の$R\text{-}Si(OMe)_3$をTEOSに加えて合成を行っても*BEA型構造のXRDパターンを与える固体が得られる。

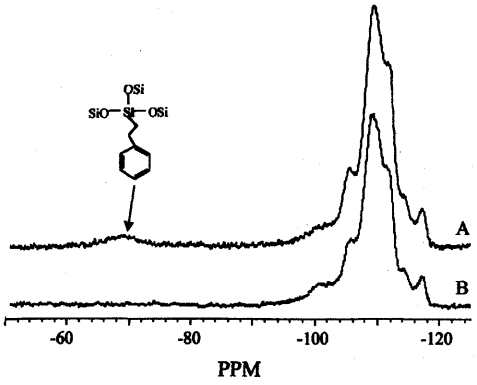


図2 As-madeサンプルの^{29}Si CP MAS NMR スペクトル[11]
A: フェネチル基を入れた場合（OFMS），B: フェネチル基のない場合（ピュアシリカ）

結晶化に要する時間は有機基のサイズが大きくなる程長くなる傾向が認められ，有機官能基の存在が結晶化を阻害しているものと推測される。結晶化時間は水熱合成温度を上げたり（上限170 ℃），種晶を添加することで短縮することができ，フェネチル基を導入する場合で3日にまで縮めることができる(表2)。さらに，有機官能基と共にAlやB等のヘテロ原子を導入することや，TEOS以外のシリカ源を用いることも可能である。

得られたas-madeのOFMS中に有機官能基がSi-C共有結合を介して存在することは^{29}Si MAS NMRで確認できる。，図2Aはフェネチル基を導入したOFMSの^{29}Si CP MAS NMRスペクトルの例でピュアシリカベータ（B）で見られるピークに加えてさらに−69ppm付近にSi-C結合を有するSi種による共鳴ピークが認められる。一方，導入した（つもりの）有機官能基が分解することなくミクロポアの内部に存在しているか否かを見極めることは簡単ではなく，そこまで詳細な検討が行われているのは未だに後述するフェネチル基，アミノプロピル基，メルカプトプロピル基等の数例に限られている。

導入可能な官能基の量に関する検討はフェネチル基のケースでXRDやSEMを用いて行われている[14]。添加するR-Si(OMe)$_3$の量が対TEOSモル比で0.1以上になると結晶相に加えてアモルファス相がSEMで観測されるようになり，XRDでは$2\theta=5°$付近にブロードなピークが現れる。SDAを除去したサンプルの吸着容量の測定結果等もこれに一致する傾向を示している。有機基をもつSiがモレキュラーシーブ骨格内に収まり得る上限は5％程度で，その値を越えるとそれ自体で縮合してアモルファス相を形成するようだ。他の有機官能基においても導入可能な量の上限は同程度と考えられる。

表3 As-madeピュアシリカベータからのTEAF抽出効率[13]

Solvent[a]	Temp.(℃)	Time(h)	Efficiency[b](%)
H_2O	120	24	36
CH_3OH/H_2O(1:1)	120	24	34
CH_3CN/H_2O(1:1)	120	24	42
CH_3COOH/H_2O(1:1)	120	24	90
Pyridine/H_2O(1:1)	120	24	43
Pyridine/1N-HClaq(1:1)	120	24	72

a 0.05 g of sample were treated in 3 ml of solvent.
b Percentage of TEAF removed.

*BEA型OFMSはTakewakiらが見出したメソポーラスシリカを原料とする合成方法[18]にならって有機基をもつピリオディックメソポーラスシリカにTEAF水溶液を加えて結晶化させることも可能である。しかし，この方法で合成されたサンプルからはTEAFが除去し難く，除去操作を繰り返しても最後まで残留するTEAFの量が多いとの報告もある[14]。

2.3 TEAFの除去

次のキーステップはSDAとして用いたTEAFを除去する工程である。細孔内に導入した有機官能基が外部の物質と相互作用できるようにするためには有機官能基自体が分解したり，Si-C結合が切れたりしない条件下でTEAFを除去してモレキュラーシーブ固有の細孔を形成する必要がある。検討した種々の方法の中で溶媒抽出が最も効果的であった[13]。表3にas-madeピュアシリカベータを用いて各種溶媒の抽出効率を検討した結果を示す。酢酸水溶液(AcOHaq）を用いた場合に最も効率が高く，ピリジンと1N塩酸水溶液の混合物（Py/1N-HCl）でもかなり効果的にTEAFを除去することができた。抽出過程でHFが副生することから，結晶の破壊を防止するために塩基性の溶媒を用いるか，もしくはHFが存在しても結晶および有機基を安定に保てる温度で抽出を行うことが重要である。

図3にPy/1N-HClを抽剤として80 ℃でTEAFを抽

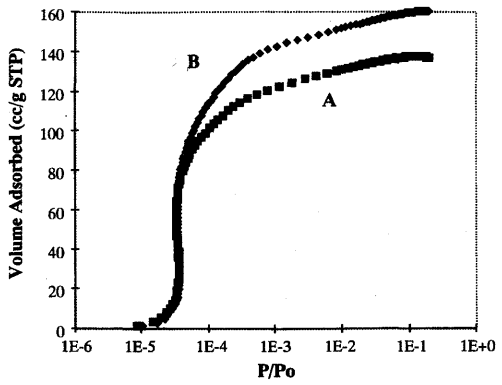


図3 アミノプロピル基を有するOFMSのN_2吸着等温線（77 K）[13] A: TEAF抽出後, B: Aを600 ℃焼成したもの

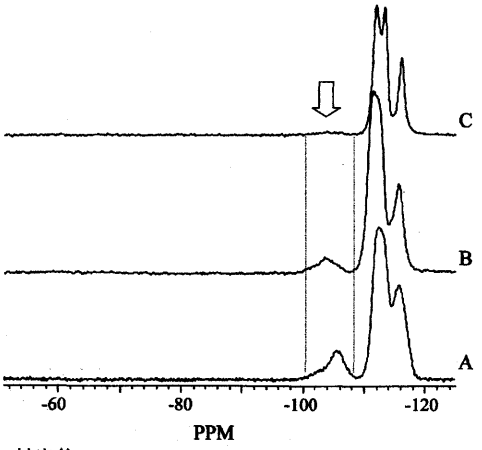


図4 抽出後のOFMSの^{29}Si MAS NMR Bloch decayスペクトル[14] A: Py/1N-HCl抽出ピュアシリカベータ, B: Py/1N-HCl抽出フェネチル基含有OFMS, C: AcOHaq抽出フェネチル基含有OFMS

出したアミノプロピル基を有するOFMSとそれをさらに600 ℃で焼成してアミノプロピル基を除去したサンプルのN_2吸着等温線を比較して示す。この抽出操作によってTEAFがほぼ完全に除去されてゼオライトベータ固有の細孔が形成されていることがわかる。さらに，抽出後と焼成後のサンプルの細孔容積の差は導入したアミノプロピル基の占める容積にほぼ一致することから，すべてのアミノプロピル基が細孔内に存在するものと推測される。TGAの結果も上記の解釈を矛盾なく支持している。

抽出後のサンプルについてさらに詳細なキャラクタリゼーションを行った結果，用いる溶媒によって抽出されたサンプルの物性が微妙に異なることがわかってきた[14]。その様子を図4に示す。これはPy/1N-HClおよびAcOHaqを用いて80 ℃で抽出を行ったフェネチル基を有するOFMSの^{29}Si MAS NMR Bloch decayスペクトルである。AcOHaqで抽出したサンプルの方が明らかに−100〜−106 ppmの領域に現れるピークの面積が小さく，Q^3サイトが少ないことがわかる。AcOHaq処理を行うとQ^3サイトが修復されてQ^4サイトに転化するようだ。この違いはOFMSの疎水的性質にも反映され，AcOHaqで抽出したサンプルはPy/1N-HClで抽出を行ったサンプルよりもH_2Oの吸着量が小さい（0.015 vs 0.035 cc/g）。

2.4 導入した有機官能基の修飾

OFMS中に存在する有機官能基は有機合成の手法を用いて比較的容易に他の官能基に変換することができる。フェネチル基のスルホン化ついては既に2.1で述べたので，ここでは有機官能基がミクロポア中に存在することを示す目的で行ったアミノプロピル基のイミンへの変換について触れる。

一級アミンとアルデヒドからイミン（シッフ塩基）ができる反応は微量のアルデヒドを検出するシッフ試験としてよく知られた反応である。また，4-(dimethylamino)benzaldehyde（BA）等の芳香族アルデヒドが一級アミンと反応して有色のシッフ塩基を生成する反応は微量のアミン検出に有効である[19]。OFMS中に導入できる有機官能基の量は5モル%程度に限られているため，IRやラマン，NMR等の分光学的方法を用いても検出し難い場合が多い。従って，導入したはずの有機官能基が分解することなく細孔内に存在していることを実証することは簡単でない。アミノプロピル基を導入したOFMSにおいてもアミノ基を直接検出することは上記の方法では困難で図5Aに示すようにラマンではアミノ基に由来するピークはほとんど認められない（3310 cm^{-1}のピークはν_{N-H}によるものと考えられるがノイズレベルである）。

そこで，アミノ基をより検出し易い官能基に変換する目的でイミンへの転化を検討した[13]。メタノール溶媒中で脱水剤の存在下，アミノプロピル基を有するOFMSとBAを接触させて得られたサンプルのラマンスペクトルが図5Cである。1640 cm^{-1}に$\nu_{C=N}$に帰属されるピークが明瞭に認められる。ところが，

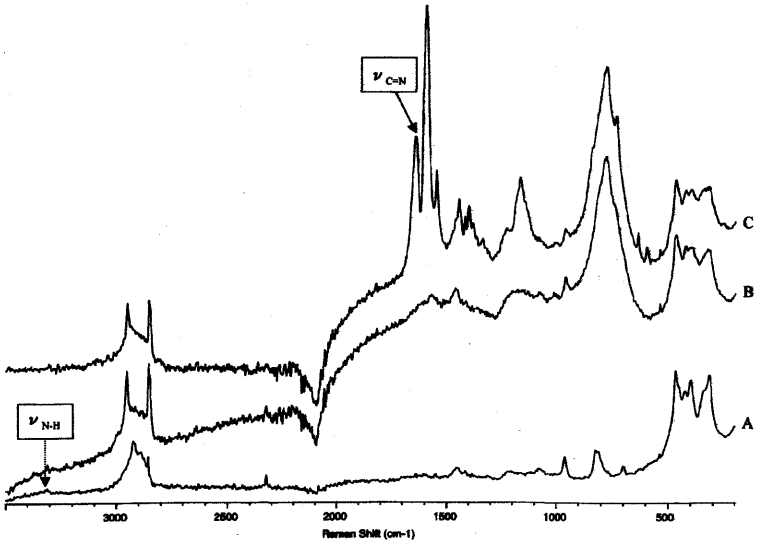


図5 アミノプロピル基を有するOFMSのラマンスペクトル[13] A: TEAF抽出後, B: NAと接触後, C: BAと接触後のサンプル

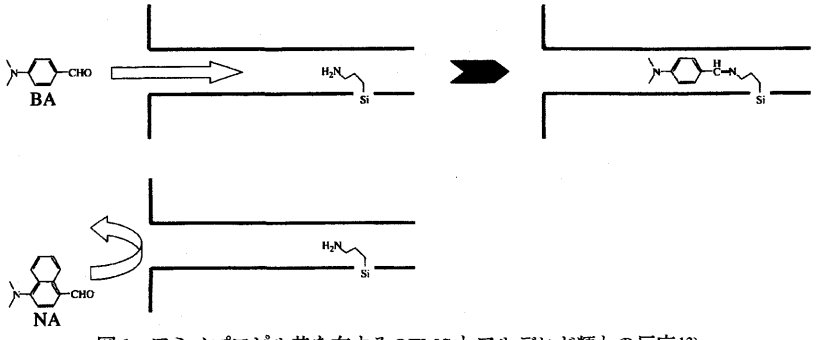


図6 アミノプロピル基を有するOFMSとアルデヒド類との反応[13]

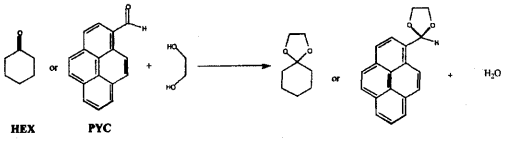
ナフタレン環を有する4-dimethylamino-1-naphthaldehyde (NA) と接触させた場合にはこのイミン由来のピークはほとんど認められない (B)。この結果の解釈をイラスト化したのが図6である。*BEA型モレキュラーシーブの細孔内に拡散し得るベンズアルデヒド (BA) は細孔内にあるアミノ基と反応してイミンを形成できるが，ナフタレン環をもつアルデヒド (NA) は細孔内に入れないためにイミンを与えることができない。つまり，この結果からOFMS中に存在するアミノ基のほぼ全部がモレキュラーシーブのミクロポア内に存在すると結論できる。

その他にも過酸化水素を用いた酸化やハロゲン化等は既に検討されており，結晶自体やSi-C結合を損なうことなく遂行されている。高濃度の酸やアルカリが共存しないと進まない反応，高温 (200 ℃以上) を要する反応および細孔内に拡散し得ない基質を用いる反応等を除けばほとんどの有機合成反応がOFMS中の有機基を修飾するための手法として応用できるものと考えられる。

3. 形状選択的触媒作用

前述したスルホン酸基を有するOFMSについてはモデル触媒反応によって形状選択性が検討されている[11]。図1に示したようにフェネチル基を有するas-madeサンプルを～8M-NaOHaqで処理した後，AcOHaqでSDAを抽出除去し，さらにSO_3でスルホン化してスルホフェネチル基を有するOFMSを調製した。これを触媒として反応スキーム1に示した環状アセタール合成反応を検討した。

結果の一例を図7に示す。基質としてシクロヘキ



反応スキーム1　モデル反応として用いた環状アセタール合成反応

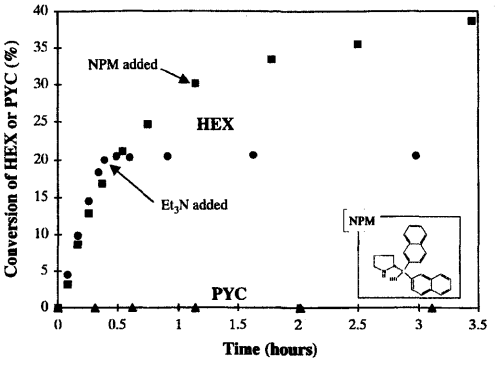


図7　スルホン酸基を有するOFMSによる環状アセタール合成反応の経時変化[11]　反応基質: ▲-PYC, ●&■-HEX, 被毒物質の添加: ●-0.5 hの時点でEt_3Nを添加, ■-1.15 hの時点でNPMを添加

サノン（HEX）を用いるとケタールが生成する。この反応中に嵩高いアミン（NPM）を添加しても被毒作用を受けることなく反応は進行する。しかし，細孔内に拡散し得るトリエチルアミンを添加するとその時点で反応が止まる。一方，反応基質として嵩高くて細孔内に拡散できないピレンカルバルデヒド（PYC）を基質として用いると反応はほとんど進行しない。反応基質やアミンの大小によって反応性や被毒効果が大きく異なることからこのOFMSが形状選択性を有していることが示され，スルホン酸基のすべてもしくは大部分が細孔内に存在しているものと結論された。

しかし，最近の検討で上記の理解が必ずしも正しくないことが明らかになってきた[15]。すなわち，SDAを徹底的に除去したサンプルではかなりの量のPYCが反応する傾向が認められ，その原因を追求した結果，以下のような結論が導かれている。すなわち，SO_3処理中に結晶の外表面に強く吸着した硫酸根は処理後に洗浄を行っても完全に除去できず，この外表面酸点上でPYCの反応が進行する。しかし，NaOHで処理した場合には残留Na^+が，SDAの抽出が不完全なサンプルではTEA^+が残留硫酸根を被毒するためPYCの反応がほとんど起こらない。

そこで，SO_3を使用しない方法，つまり，メルカプトプロピル基を有するOFMSを過酸化水素で酸化することでスルホン酸基を有するOFMSが調製された。尚，このサンプルの調製ではas-made状態でのNaOH処理も行われていない。この手法で得られたOFMSの場合には非常によい形状選択性が再現性良く得られている。従って，as-madeの段階で外表面に露出した有機基はほとんど存在せず，適切な方法で処理を行えばほぼ完全な形状選択性を有機官能基に付与できることがわかる。ただし，反応速度は小さく，活性サイト当たりの速度で比較しても市販のβ型ゼオライト（Si/Al＝12）の1/10以下である。拡散律速で見かけの反応速度が小さくなっているものと考えられる。粒径（1～5 μm）が大きいことも拡散律速を引き起こす一因と思われるが，細孔内に存在する有機基による拡散阻害はそれ以上に大きい可能性が高い。よって，液相での触媒反応等，比較的大きな拡散速度が求められる場合には大きな障害となりそうである。

4. 他の構造を有するOFMS

その他の構造を有するモレキュラーシーブについても同様な方法で有機官能基を導入することが原理的には可能と思われる。既にFAU，MFI型構造のモレキュラーシーブについては一部成果が報告されているので簡単に紹介する。

4.1　FAU型構造

FAU型構造を有するNaY等のゼオライトはSDAなしで合成できる。従って，何らかの方法で有機官能基を細孔内に導入できれば，SDAを除去する工程は必要ない。前述したようにグラフト的手法はうまく機能しないため，様々な$R\text{-}Si(OMe)_3$をNaY調製ゲルに添加して水熱合成を行い，有機官能基をもつY型ゼオライトができるか否か検討された。シクロヘキセニルエチル基等一部の有機官能基については細孔内に入る可能性が示された[12]が，それを立証するデータはその後報告されていない。結論として，$R\text{-}Si(OMe)_3$といったアルコキシシランを標準的なNaY調製ゲル中に混合するという方法では有機基を細孔内に有するFAU型モレキュラーシーブは得られないようである[20]。さらに調製方法に工夫が必要で

今後の研究が期待される。

4.2 MFI型構造

MFI型構造のゼオライトも条件を選べば除去が困難な4級アンモニウム塩を用いることなくアルコール等の存在下で合成することが可能である。しかし，このレシピを応用したOFMS合成には成功していない[20]。一方，ヘキサメチレンジアミン（HMDA）をSDAとして合成したピュアシリカMFIからはAcOHaq等の溶媒抽出でSDAを除去できることが示されている[16]。さらに，アミノプロピル基を添加した原料ゲルからMFIが結晶化することも確認されており[21]，原理的には*BEA型の場合と同様な手法でOFMSを合成することが可能と思われる。ところが，この場合には有機基を有するas-madeからのSDA抽出過程が問題であり，抽出を繰り返しても100％近くまでSDAを除去することができなかった[21]。これはおそらく細孔内に存在するアミノプロピル基（もしくはその分解物）がHMDAの拡散を阻害する結果と考えられる。この問題は有機基の濃度を下げることである程度は回避できるかも知れないが，濃度を下げると官能基の検出が一層困難になるため，それ以上の検討は行われていないようである。

5. おわりに

ここで紹介した有機官能基をモレキュラーシーブの細孔内に導入する技術のポイントは，OFMS合成に適するモレキュラーシーブの合成方法を見出すことにある。つまり，結晶化後に抽出等の低温プロセスで除去可能なSDAを使用したモレキュラーシーブの合成方法か，もしくはSDAなしでモレキュラーシーブが得られる方法をOFMS合成用のレシピとして選択することが第1に重要である。後者では未だ成功例がないが，今後の調製技術の進歩次第では重要なOFMS合成ルートとなる可能性もあろう。一方，前者の場合には如何にしてSDAの除去し易さを評価するかが問題となるが，最近，SDAの（分解）脱離温度が1つの簡便な指標になり得ると報告されている[16]。SDAの脱離温度はSDAの分子径とモレキュラーシーブの細孔径との比やモレキュラーシーブ骨格とSDAとの間の電気的相互作用の強さなどで決まる。従って，OFMS合成に適する系として，嵩が小さく電荷の小さなSDAを用いて，細孔径の大きなハイシリカ，理想的にはピュアシリカのモレキュラーシーブが得られる調製方法を挙げることができる。*BEA型ピュアシリカモレキュラーシーブはそういった観点からするとOFMS合成に適用するのに理想的な系であり，OFMSの合成を模索している最中にCamblorらの方法[17]が公表されたことは幸運であった。上記のような条件を満たすSDAとモレキュラーシーブの組み合わせであれば，我々の開発したOFMSの合成方法を適用することができるものと信じている。

最近，超臨界CO_2を媒体として市販のβ型ゼオライトにトリメトキシメルカプトプロピルシランをグラフトし，過酸化水素で処理してスルホン酸基に変換した触媒が形状選択性を示すとの報告もあり[22]，OFMS調製方法のバリエーションを増やすものとして注目される。これらの新しく開発された手法を用いて，今後さらに他の構造を有するモレキュラーシーブにも有機官能基を導入することが可能になることを期待したい。

一方，応用面では，未だモデル触媒反応が行われたのみで工業的に有意義な用途に関する報告はこれまでのところなさそうである。有機官能基が細孔内に存在するが故に拡散速度が小さくなるいうジレンマを抱えており，不斉合成等の特殊な例を除くと触媒としての利用はあまり期待できないかもしれない。その他の機能材料として工業的に価値のある用途が見出されることを心から期待している。

謝　辞

ここで紹介した研究成果は筆者がCaltechのDavis教授の下に在籍した期間に端を発し，その後Jones博士（現在Georgia Tech助教授）らが発展させたものです。留学の機会と本稿の投稿を許可してくださった昭和電工（株）に感謝致します。また，多くの最新の情報を提供いただいたDavis教授とJones博士に改めて謝意を表します。

文　献

1) K. Moller and T. Bein, *Chem. Mater.*, **10**, 2950 (1998).
2) J. S. Beck, J. C. Varfuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. O. Higgins, and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).

3) D. Brunel, A. Cauvel, F. Fajula, and F. Di Renzo, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97**, 173 (1995).
4) S. L. Burkett, D. D. Sims, and S. Mann, *Chem. Commun.*, 1367 (1996).
5) C. E. Fowler, S. L. Burkett, and S. Mann, *Chem. Commun.*, 1769 (1997).
6) S. Inagaki, S. Guan, Y. Fukushima, T. Osuna, and O. Terasaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 9611 (1999).
7) T. Asefa, M. J. MacLachlan, N. Coombs, and G. A. Ozin, *Nature*, **402**, 867 (1999).
8) A. Corma, M. Iglesias, C. del Pino, and F. Sanchez, *J. C. S. Chem. Commun.*, 1253 (1991).
9) A. Cauvel, D. Brunel, F. Di Renzo, P. Moreau, and F. Fajula, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **94**, 286 (1995).
10) PCT Patent WO 99/10277.
11) C. W. Jones, K. Tsuji, and M. E. Davis, *Nature*, **393**, 52 (1998).
12) C. W. Jones, K. Tsuji, and M. E. Davis, in *Proceedings of the International Zeolite Conference, Materials Research Society*, 1479 (1999).
13) K. Tsuji, C. W. Jones, and M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, **29**, 339 (1999).
14) C. W. Jones, K. Tsuji, and M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, **33**, 223 (1999).
15) C. W. Jones, M. Tsapatsis, T. Okubo, and M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, in press.
16) C. W. Jones, K. Tsuji, T. Takewaki, L. W. Beck, and M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, in press.
17) M. A. Camblor, A. Corma, and S. Valencia, *Chem. Commun.*, 2365 (1996).
18) T. Takewaki, S. J. Hwang, H. Yamashita, and M. E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, **32**, 265 (1999).
19) C. Menzic, *Anal. Chem.*, **28**, 1321 (1956).
20) C. W. Jones, Ph.D. thesis, California Institute of Technology (1999).
21) K. Tsuji and M. E. Davis, unpublished results.
22) Y. Shin, T. S. Zemanian, G. E. Fryxell, L-Q. Wang, and J. Liu, *Microporous Mesoporous Mater.*, **37**, 49 (2000).

Studies in Organic-functionalized Molecular Sieves (OFMSs)

Katsuyuki Tsuji
Central Research Laboratory, Showa Denko K.K.

The method for introducing organic functional groups into the micropores of crystalline molecular sieves had been desired since it will enable us to combine the chemical functions of organic functional groups and the shape-selective performances of zeolites. Recently, the synthetic method was developed to provide organic-functionalized molecular sieves (OFMSs) that are the crystalline molecular sieves holding organic functional groups within their micropores by means of Si-C covalent bonds. In this article, our results obtained in synthesis and characterization studies of OFMSs with the *BEA type structure are summarized. Good shape selectivity can be achieved if the material is synthesized and treated with proper manner.

Keywords: Organic functional group, Molecular sieve, Zeolite β, Shape-selectivity, Catalysis

《 レポート 》

NATO Advanced Research Workshop

早稲田大学 理工学部 小倉 賢

表記workshopがチェコ・プラハ・Pruhoniceにて，7月5日から7日にかけて開催された。今回の会議には“Catalysis by unique metal ion structures in solid matrices: From science to application”という特別なタイトルがつけられており，ゼオライト中の金属カチオン，酸化物，または酸化物マトリクス中の金属（酸化物）の示す特異的な触媒作用に関しての発表・議論が中心であった。参加者は，基本的にはNATO加盟諸国（講演ではアメリカ，オランダ，一般参加者としてはドイツが多く，企業の方を全くお見掛けしなかった気がする）や他のヨーロッパ諸国，日本，韓国などからで，100名近くの参加があった。会議構成としては，19のKey Lecture，47のポスター発表（一般oral発表はなし），および2回のパネルディスカッションからなっていた。

Key Lectureでは，特にゼオライトに関する検討を中心に，酸化物マトリクス中の金属酸化物あるいは金属カチオンの占める位置と触媒調製法の影響，それら活性金属種のサイトの違いにより発現する触媒特性，などが概説された。触媒反応としては$deNO_x$と，それに活性な金属種の同定の話がそのほとんどだった。そのなかでは，ロシアのPanov教授の講演での，様々な炭化水素の部分酸化に有効な活性酸素種とN_2O分解から生成する酸素種，N_2Oから生じた活性酸素種の炭化水素酸化特性に関する総合的な解説は特に印象に残った。日本からは，東京工業大学の岩本正和先生から「テンプレートイオン交換により調製されたMn-MCM-41触媒の液相酸化活性」，大阪府立大学の安保正一先生から「ゼオライトにイオン交換されたCuおよびAgの光による活性化と光触媒作用」の2件のKey Lectureがあった。

会場の講演風景

パネルディスカッションでは，議題を「マトリクス内に固定された金属種の合成／構造／活性／選択性の分子レベルでの理解および相関」として，2回に渡って集中した議論が展開された。そこでは，構造のflexibilityなどからZeolite acts as a ligand/solventという共通理解，活性金属種のworking stateの理解の重要性，さらにはゼオライトの扱いの難しさなどが議論され，日本の参照触媒のような標準化が必要であるという提案もなされていた。まさに副題にあるような“science”に関して十分議論ができたように感じた。あとは“application”に関する検討が必要不可欠であり，ここで議論された活性金属種のstabilityの必要性が求められるように思われる。

会議が小さかったことや，内容が限定されていたこと，プラハ中心街からバスで小1時間もかかるほどの（田舎の）街で行われたこともあり，会場と参加者の宿泊するホテルが歩いて5分以内の範囲にすべて存在し，さらにはその限定空間内には夜お酒を酌み交わすところがなかった（？）こともあり，3日間みっちりのスケジュールには非常に集中できた(写真参照)。まさにゼオライト細孔内の限定空間内に閉じ込められた金属種が特別な活性を示すがごとく，さらには昼食時のアルコールも議論開始の活性化エネルギーを低める役割を果たし，会議は大変に盛況のうちに終わった。

最後に，会議参加者の大阪工業技術研究所の山田裕介氏に写真を提供していただいた。ここに記して感謝します。

《 レポート 》

ZMPC 2000シンポジウム報告

ZMPC 2000事務局
東北大学 大学院工学研究科 久保百司，高見誠一，宮本 明

ZMPC 2000（International Symposium on Zeolites and Microporous Crystals 2000）が8月6日（日）から8月9日（水）まで仙台国際センターにて開催された。7年前に名古屋で開催されたZMPC '93と3年前に東京で開催されたZMPC '97の成功がゼオライト，ゼオライト類似の多孔質結晶，メソポーラス材料などの科学と技術の活発化に貢献したとの認識に立ち，ますます活発に展開されているこの領域の進歩に対応すべく，ゼオライト学会の主要な国際活動として，前々回，前回の名を引き継いだシンポジウムを宮本明組織委員長と寺崎治組織委員長の2人を中心として開催することが，ゼオライト学会において正式に決定され，1998年春から準備に入った。

今回も前回と同様，海外5名，国内1名の著名な研究者に基調講演をお願いし，さらに海外14名，国内4名の方々に招待講演を引き受けていただいた。セカンドサーキュラーにて講演募集を行ったところ，総計330件ものアブストラクトが事務局まで届けられた。過去のZMPC '93やZMPC '97と比較すると，順調にその数が伸びていることがわかる（図1）。これは，ZMPC国際会議がゼオライト，ゼオライト類似の多孔質結晶，メソポーラス材料の分野で世界的にも重要な会議であると認められてきたことを意味しているものと実行委員会では非常に喜んでいる。但しその反面，一般の口頭発表の時間枠は66件が限度であり大幅に絞りこまなければならなかった。これは主として，丹羽，黒田プログラム・出版担当委員と寺崎組織委員長によって行われたが，困難な作業であったことは想像して頂けると思う。

毎年のようにゼオライトやメソポーラス材料の国際会議が開催されている上，開催地の国際的知名度の点で参加者の数について当初は大いに心配したが，関係者の努力もあり総参加者数は445名と，実行委員会の当初の予想である250名を大幅に上回った。前回のZMPC '97と比べても80名以上の参加者増と

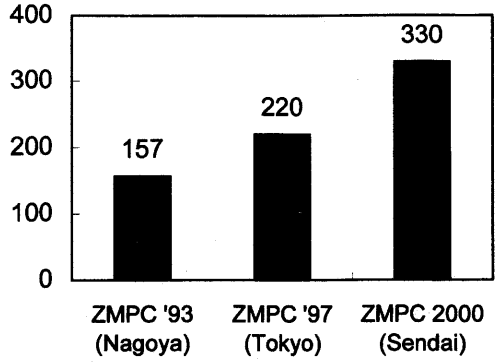


図1 ZMPC国際会議における提出論文数の変化

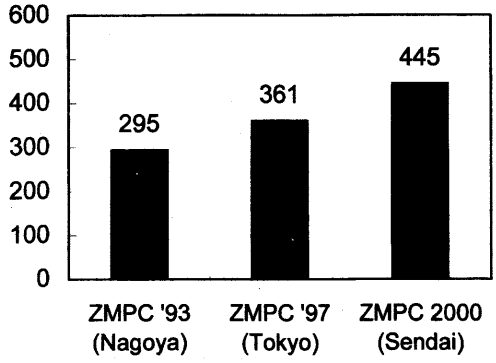


図2 ZMPC国際会議における参加者数の変化

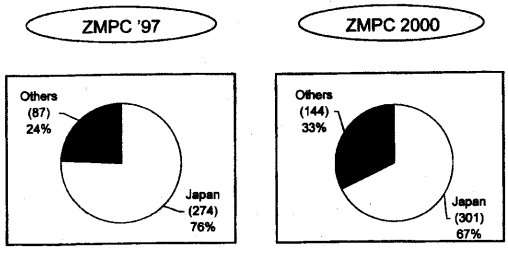


図3 ZMPC '97とZMPC 2000国際会議における海外からの参加者の割合

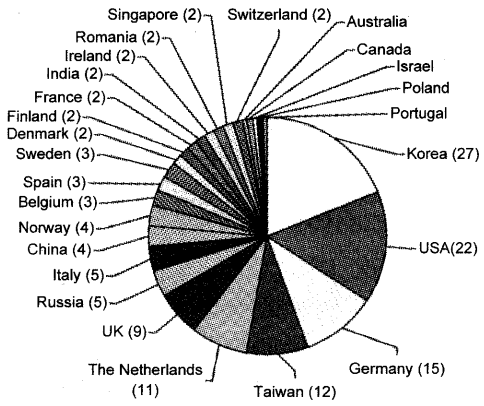


図4 ZMPC 2000国際会議における日本以外の参加国と参加人数

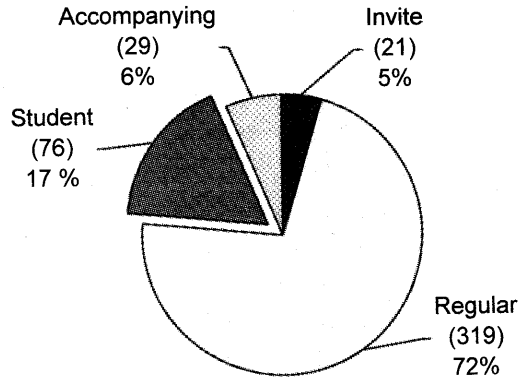


図5 ZMPC 2000国際会議における参加者の登録形態

なった（図2）。特に，図3に見るように前回のZMPC '97に比べて海外からの参加者が急増したのが特徴的である。参加者の約3分の1が海外からの参加者であり，しかも27ヶ国と多くの国々から参加して頂いた（図4）。会場運営やホテルの予約が大変になることを承知で，東北3大祭りの一つである仙台七夕祭りと全く同時期に開催することを英断したこともいい方向に働いたと思われる。また，前回のZMPC '97の時に比べて，e-mailやwebを使用した国際会議の案内が一般化し，非常に広い地域にZMPC 2000の案内が行きわたったことも，海外からの参加者が増えた一つの原因ではないかと考えられる。また，本国際会議の特徴として，学生の参加人数が多いことも挙げられる（図5）。ゼオライトやメソポーラス材料に関する世界の最先端の情報を聞くとともに，著名な研究者の迫力ある講演を目の当たりにすることは，若手の研究者にとってはこれからの研究生活にとって非常に大きなプラスになったのではないかと思われる。6日（日）夜のウエルカムパーティーは会場である仙台国際センターで最も見晴らしのいい桜の間で開催され，華やかな幕開けとなった。

7日（月），宮本組織委員長の開会の辞と久保総務委員からの会議の説明に引き続き，Pinnavaia教授（米国）の基調講演から会議が始まった。Pinnavaia教授の講演は，Pinnavaia教授が最近開発されたWormhole構造を有する新しいメソポーラス材料の細孔構造とその高い触媒活性に関するものであった。次のNewsam教授（米国）による基調講演は，ゼオライトケミストリーにおいても最近特に注目されているコンビナトリアルケミストリーによる高速な触媒スクリーニング手法に関する最近のレビューとその将来像に関するものであり，ゼオライトケミストリーの新しい方向性が示された講演であった。基調講演では他に，Weitkamp教授（ドイツ）からメソポーラス・マイクロポーラス材料を用いた塩基触媒の開発と将来動向に関する講演，Anderson教授（英国）からは原子間力顕微鏡と高分解能透過型電子顕微鏡を活用したゼオライトの結晶成長プロセスと構造モデルに関する講演，さらにFajula教授（フランス）からはメソポーラスアルミノシリケートの特徴的な表面特性と触媒活性がアモルファスシリカやゼオライトとの比較を交えて紹介された。会議全体の掉尾をかざる講演として辰巳教授（横浜国立大学）がTiを含有したゼオライトやメソポーラス材料による液相酸化反応についての研究を話された。

招待講演ならびに一般講演からなる口頭発表は84件となった。口頭発表は3会場に分かれて行われたが，いづれも参加者が多く，聴衆が多すぎて部屋の中に入れない講演もあった。2日間行われたポスター発表は220件の多きに達し，会場内に用意されたビールの勢いも手伝い，白熱した討論が繰り広げられた。これらの発表内容には前回とはかなりの様変わりがあった。図6には本国際会議における発表内容の分布を示す。図6に見るように最も発表の多かった研究分野はSynthesis and Characterizationであり，Catalysis分野よりも発表が多くなっていることは非常に驚きの感がある。勿論，この傾向は最近の

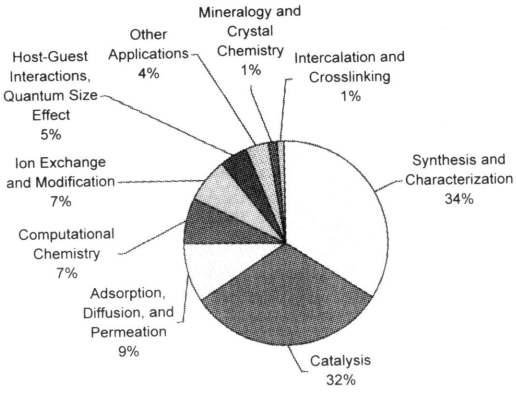


図6　ZMPC 2000国際会議における研究分野別の発表割合

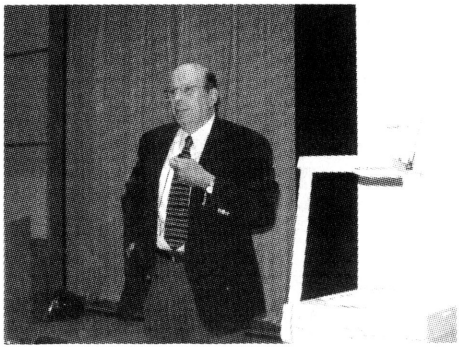


図7　ZMPC 2000国際会議における基調講演の様子

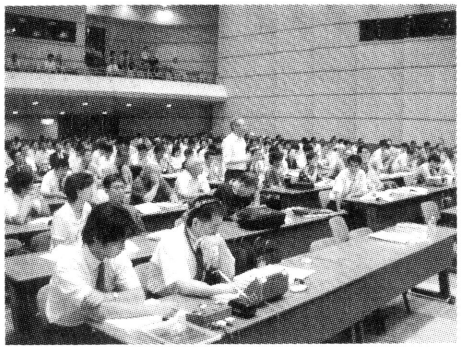


図8　ZMPC 2000国際会議における基調講演での質疑応答の様子

メソポーラス材料の開発と発展に起因するものであり，この傾向はZMPC '97においても顕著であったが，ZMPC 2000においてさらに加速されたものと考えられる。2番目に発表の多い分野はCatalysisであり，前回に比べると，脱硝触媒の発表がかなり減ったように思われる。また触媒に関する新しい話題として，触媒材料の高速スクリーニングを目的としたコンビナトリアルケミストリーの活用に注目が集まっていた。3番目の分野は，Adsorption, Diffusion, and Permeationであるが，この分野の研究の多くはゼオライトを用いた無機分離膜の合成とその応用に関するものであり，吸着や拡散に関する基礎的な研究は少なかった。コンピュータケミストリーの発表が多かったのも特徴的であり，触媒反応機構の解明のみならず，拡散・分離，ゼオライト合成，磁気特性など様々な課題への適用がなされていた。ホストーゲストケミストリーに関してもレーザー応用など新しい発展が見られた。

仙台東急ホテルで8日（火）の会議終了後に行われたバンケットではゼオライト学会会長の菊地先生とZMPC '97の組織委員長の小野先生からスピーチを頂いた後，国際ゼオライト協会のCouncil Memberで元ゼオライト学会会長の乾先生の音頭で乾杯し，参加者約400名が懇親を深めた。席の途中で余興として火伏せの虎舞いが演じられた。虎に頭を噛まれると無病息災が約束されるというアナウンスがあり，多くの海外からの参加者が進んで虎に頭を噛まれるという盛況ぶりであった。その後，国際ゼオライト協会会長のWeitkamp教授，さらにはフランスのFajula教授からスピーチを頂いた。予定の時間を過ぎてもなかなか和気あいあいの懇親の輪がほどけず，高揚した雰囲気のまま散会しなければならなかった。

今回の国際会議では，上述のように内容の面では多くの方々のご協力のもとに，充実した講演と有意義な議論がなされた。それ以外にも，今回の国際会議では発表に関する議論や国際交流をさらに活発にして頂くために，会場運営の面でも様々な試みが行われた。(1) ポスター発表におけるビール，ジュース類の飲み放題，(2) 広い窓のある最も大きな見晴らしのいい会場を議論のための休憩室として活用，(3) 昼食にはお寿司，会席弁当，サンドイッチ，などの中から自由に選んで頂くお弁当の配布，(4) Welcome Partyを大学生協さんに依頼（そのお蔭で非常に安い値段ながら，最後までお寿司が残っているほど大量の食材であった），(5) 前回に引き続き休憩時間のコーヒーは飲み放題などなど，である。講演内容に加えて，会場運営面でも海外参加者からの評判もおおむね良かったように思われる。また，

図9 ZMPC 2000国際会議におけるポスターセッションの様子

図10 ZMPC 2000国際会議におけるAccompanying Person's Programの様子

会場の素晴らしさも一役かったと思われる。実際には仙台国際センターは貸し切りではなかったのだが，たまたま他に誰も借りていなかったことで，大きなホール全てが貸し切りのように見えたのは非常に幸運であった。また，ZMPC 2000での初めての企画として，事務局による会場での写真撮影は全てデジタルカメラによって行われ，写真はすべてZMPC 2000のホームページに掲載された。ダウンロードは自由ですので，一度アクセスして，楽しんで頂きたい（http://www.zmpc2000.aki.che.tohoku.ac.jp）。その内の数枚の写真を本誌にも掲載させて頂く（図7～図10）。

インターネットとITの発展によって，前述の広報の便利さ以外にもZMPC '97の時とは大きな違いが発生した。まず，講演のAbstractの多くがWordの添付ファイルで送付されてきた。海外からの添付ファイルにはウイルスが一緒にくっついてきたものも多く，今回は幸い問題は発生しなかったが細心の注意が必要とされた。また，英語のアルファベット以外の文字の使用による文字化けの対処にも苦労した（ほとんどは発表者名）。また，Slide Preview Roomを用意して万全の準備をしたスライド発表はたったの2件であったのに対し，PCプロジェクターを使用した発表が5件を数えた。発表直前にPCプロジェクターの使用の申し出があり，あたふたしたこともいい思い出になっている。3年後のZMPC国際会議ではさらに大きな変革を余儀なくされるものと予想される。

今回のシンポジウムでは宮本組織委員長と寺崎組織委員長を中心に，帝京科学技術大学の難波先生が財務，鳥取大学の丹羽先生と早稲田大学の黒田先生がプログラム・出版を担当され，総務担当の久保を含めた6人の実行委員会メンバーに，ZMPC 2000事務局メンバーの高見を加えた計7人が主体となって会議の準備にあたったが，Pre-Symposiumの御世話をして頂いた秋田大学の中田先生，Post-Symposiumの御世話をして頂いた早稲田大学の松方先生には，ほとんどの実行委員会に参加して頂くとともに，多大なるご協力を頂いた。会の企画，実行にあたっては国内外のアドバイザリーボードの諸先生方，組織委員の皆様のご協力を仰いだ。会場の運営等では東北大学の大砂先生，東京大学の高羽先生，北陸先端科学技術大学院大学の近江先生，東北大学の水上博士の応援を頂戴したほか，宮本研究室，寺崎研究室の学生諸君に献身的な御世話を頂いた。また，国際会議の会場運営に経験のある東工大の馬場先生と小松先生，名古屋大学の薩摩先生，鳥取大学の片田先生には会場運営のご指導を御願いし，適切なご意見を頂戴した。最後に，触媒学会のコンピュータ利用研究会，仙台観光コンベンション協会，キリンビールからは財政面で手厚いご援助を頂戴したことをご報告したい。このように皆様のご協力のおかげで今回の会議は中身の充実した会議とすることができ，何とか各方面の期待に応えられたものと喜んでいる。この場を借りて厚く感謝を申し上げたい。

《 レポート 》

ZMPC 2000 Pre-symposium Catalysis and Characterization on Advanced Micro- and Meso-porous Materials

秋田大学 工学資源学部　中田真一

ZMPC 2000のPre-symposiumとして，標記のシンポジウムが平成12年8月5日に秋田大学の地域共同研究センターで開催された。国内外から50名の参加者を迎え，多孔質素材の触媒への利用とキャラクタリゼーションに関する，下記の6名による講演とディスカッションが盛況に行われた。

Scientific Program

M. Hunger (University of Stuttgart, Germany)
"Heterogeneously Catalyzed Reactions Studied by in-situ MASNMR under Continuous-flow Conditions"

白井 誠之（東北大・反応研）
"Mesoporous Smectite-type Materials Containing Catalytically Active Divalent Cations in Octahedral Sheets"

J. N. Armor (Air Products and Chemicals, Inc., USA)
"Principles of Ion Exchange in Catalysis and Why does it Work"

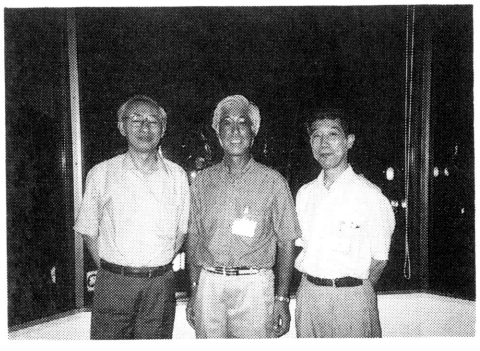
奥原 敏夫（北大院・地環）
"Shape Selective Catalysis of Bifunctional Microporous Heteropoly Compounds"

野村 淳子（東工大・資源研）
"Adsorption of Olefins on the Acidic Hydroxy Groups in Micropores of Zeolites"

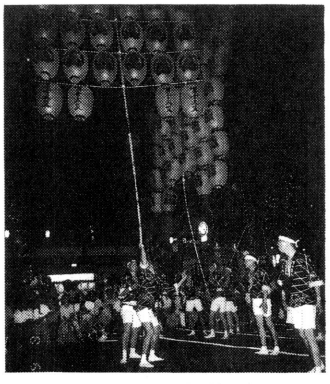
W. F. Hölderich (University of Technology RWTH-Aachen, Germany)
"Oxidation Reactions in the Synthesis of Intermediate Chemicals Using Environmentally Benign Oxidants and the Right Reactor Systems"

熱のこもった，日中のシンポジウムの後は，東北3大夏祭りのひとつである"竿灯祭"の会場に場所を移して懇親会が行われ，晴天の夜空になびく100竿以上の"稲穂の波"が参加者全員の感動を呼んだ。有志は，秋田の繁華街，川反通りへと足を運び，翌日からの"七夕シンポジウム"に備えた（?）。

成功裏に終えたPre-symposiumであるが，講演者，参加者および準備などで労をとっていただいた秋田大学の教官・学生各位にこの紙面を借りて感謝いたします。また触媒学会より援助いただき深謝申し上げます。（シンポジウムのテキストの残部が若干ありますので，ご希望のかたは中田までご連絡ください。e-mail: snakata@ipc.akita-u.ac.jp）



懇親会にて（小野嘉夫，瀬川幸一，小沢泉太郎各先生）



"竿灯"の妙技

《 レポート 》

ZMPC 2000 ポストシンポジウム報告

早稲田大学 理工学部 松方正彦

涼しかった仙台から猛暑の東京新宿に移動し，ZMPC 2000終了の翌日から2日間，8月10，11日両日にわたって，"State-of-the-Art Science of Micro- and Mesoporous Materials Synthesis" と題し，リーガロイヤルホテル早稲田の一室を会場にしてポストシンポジウムが開催された。竿灯祭り期間中に開催された秋田のプレシンポジウム，七夕祭り期間の仙台での会議と比較し，（会議とは別の意味で）イベントのない閑散期に当たる盆直前の東京での開催であったため，参加者数を心配したが，講師7名を含む61名の参加者を得たことに，お世話させていただいた立場として胸を撫で下ろした次第である（多くの方に参加のお願いの電話やメールを差し上げ，ご迷惑をおかけしました)。さて，会議はタイトルどおり，ミクロ・メソ多孔体の合成の研究の現状を一度まとめて議論しようという目的で企画させていただいた。

さて，初日の8日午後には，M. W. Anderson先生（UMIST, U.K.）による "Microporous Titanosilicates and Other Novel Mixed Octahedral-Tetrahedral Framework Oxides", R. F. Lobo先生（U. Delaware, USA）による "Structure-Direction and the Role of Electrostatic Forces in the Synthesis of High-Silica Zeolites", M. Tsapatsis先生（UMASS, Amherst, USA）による "Mathematical Modeling of Zeolite Nucleation and Growth"，および筆者自身による "Understanding and Control of Crystal Growth of Zeolites" の計4件の講演が行なわれた。この日の内容はいずれもミクロ多孔体の合成に関するもので，4件の講演を通じてゼオライトの構造形成（structure-directing agentとシリケート種の相互作用)，核発生，結晶成長に関する実験的・理論的研究の最近の成果が詳細に議論された。この日の夕方には，同ホテル内で懇親会も行われ，20名ほどの参加者がinformalな雰囲気で親交を暖めた。

9日はメソ多孔体の合成に関するセッションが行われ，小川誠先生（早大教育）による "Supported and Unsupported Nanoporous Silica Films", T. Tatsumi先生（横国大）による "The Control of Morphology and Pore Size of SBA-1 and Mo-SBA-1"，およびF. Schüth先生（Max Planck Institute of Coal Research, Germany）による "Ordered Mesoporous Oxides: Synthesis and Use as Support for Base Metal Oxides" の計3件の講演が行われた。この分野の活況を物語るように，それぞれのご講演は構造形成のご研究から，薄膜形成あるいは触媒としての利用に至るまで幅広い分野がカバーされていた。それぞれの講演が大変興味深かったこともあり，両日とも当初のスケジュールを大幅に越えて議論が活発に行われた。

なお本会議は，ZMPC 2000実行委員会および触媒学会関東地区より援助を頂くことにより開催が可能となった。最後になりましたが，記して深く感謝します。

文献紹介

クラスタ・バリエーション法によるアルミノ珪酸塩のAl, Si秩序の記述, The Description of Al, Si Ordering in Aluminosilicates Using The Cruster Variation Method, V. L. Vinograd and A. Putnis, *Amer. Mineral.*, **84**, 311-324 (2000).

結晶の短距離および長距離秩序の両方について熱力学的解析を行うためのクラスタ・バリエーション法（CVM）を，複雑なアルミノ珪酸塩鉱物へ適用した。最近進歩したクラスタ・エントロピーの極大値を求めるアルゴリズムを用いることにより，複雑なトポロジーのIsing格子に対して，高秩序のクラスタ・バリエーション近似を組み立てることが可能になった。本論文では，ネフェリン，白榴石，長石，菫青石のAl，Siネットについて作成したCVMモデルの概要を紹介し，長石のトポロジーのIsingモデルについてAl，Si秩序のモンテカルロ・シミュレーションを行った最近報告された結果を定量的に再現することができた。また，本モデルは斜長石などに見られる秩序／無秩序転移をシミュレートすることもできる。（山崎）

天然および陽イオン交換輝沸石群ゼオライトの光学的性質, Optical Properties of Natural and Cation-exchanged Heulandite Group Zeolites, J. J. Palmer and m. E. Gunter, *Amer. Mineral.*, **85**, 225-230 (2000).

インドNasik産の輝沸石（Si/Al＝3.19）を様々な陽イオンで交換した試料について，スピンドル・ステージ法と2軸法により，主屈折率，光軸角，2 V，光学的方位を測定した。1価の陽イオン，Na^+，K^+，Rb^+，Cs^+で交換したものの平均屈折率は，それぞれ1.4881，1.4841，1.4874，1.5039であり，2価の陽イオン，Mg^{2+}，Mn^{2+}，Cu^{2+}，Sr^{2+}，Cd^{2+}で交換したものは，それぞれ1.4968，1.5053，1.4726，1.5086，1.4860であった。これらのうち低い平均屈折率は，光学的方位が，天然試料の$b \parallel Z$から，K型では$b \parallel Y$，Cu型では$b \parallel X$などへ変化したことによる。概して，2価陽イオン型は1価陽イオン型より細孔水の量が多いが，水は高屈折率であり，このため高含水量の試料は高屈折率の傾向を示すと考えられる。特に1価の陽イオン交換型同士では，含水量と屈折率に強い傾向が認められた。電荷バランスから，低pHの交換溶液処理を行って，低い平均屈折率を示す2価陽イオン型試料はすべて，細孔中で部分的にH^+交換を生じたことが示された。（山崎）

方沸石の酸素サイト交換とAl-O-Alサイト濃度についての固体NMRによる研究, Solid State NMR Study of Oxygen Site Exchange and Al-O-Al Site Concentration in Analcime, X. Cheng, P. Zhao and J. F. Stebbins, *Amer. Mineral.*, **85**, 1030-1037 (2000).

低圧下において天然方沸石と水蒸気間で酸素同位体交換を行い，^{17}O NMRで調べた。本測定により，Si-O-SiとSi-O-Alサイトを識別し，サイト固有の交換の速度論や機構についての情報が得られる。この結果，方沸石のSi-O-Alサイトは，低い温度（400 ℃）でSi-O-Siサイトより交換速度が大きく，高い温度（500 ℃）では同様であった。このことは，すでに理論計算で予想されているように，Si-O-Siの交換プロセスは高い活性化エネルギーを有することを示す。交換反応全体は，拡散ではなくて，主にサイトの反応に制御される。また，静止^{17}O NMRスペクトルは，Si-O-Alサイトに対して異常に高いSi-O-Siサイト存在比を示したが，これは数パーセントのAl-O-Alサイトの存在を示唆し，3重極マジック角（3QMAS）スペクトルによって実際に分離され観測された。（山崎）

ゴンナルダイト：完面体試料の再検討とテトラナトロライトの疑い, Gonnardite: Re-examination of Holotype Material and Discreditation of Tetranatrolite, G. Artioli and E. Galli, *Amer. Mineral.*, **84**, 1445-1450 (2000).

ゴンナルダイトは繊維状ゼオライトだが，化学組成の可変性と，しばしばトムソナイトや他のゼオライトと密接な関係を示すことから，化学組成や結晶構造による定義が困難な鉱物である。最近，単結晶X線構造解析により，ナトロライトとの構造的関係が明瞭に確かめられた。本研究では，フランスPuy-de-Dome産ゴンナルダイトの完面体試料について，化学的，結晶学的に再検討を行った。その結果，ゴンナルダイトは大きな化学的可変性を示し，その化学組成はナトロライトとトムソナイトを結ぶ領域を広くカバーすることが分かった。骨格構造のトポロジーは［NAT］で，ナトロライト，テトラナトロライト，メソライト，スコレサイトと同じである。しかし，ナトロライト，メソライト，スコレサイトは，狭く限定した化学組成領域と特定の結晶学的パラメーターを示すが，ゴンナルダイトをテトラナトロライトと区別できるような組成・結晶学的パラメーターの違いは認められない。産状や鉱物共生関係からは，テトラナトロライトは一般にゴンナルダイトと異なる成因であることが示唆されるが，鉱物種の識別はできない。結局，優先事項から，ゴンナルダイトは確かな鉱物種として残され，テトラナトロライトは疑わしいと提言する。（山崎）

タイトルサービス

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 39 No. 1-2 **September 2000**

Structures of organic sorption complexes of zeolites
S. Zhen and K. Seff 1
Electrorheological properties of a suspension of a mesoporous molecular sieve (MCM-41)
H. J. Choi, M. S. Cho, K.-K. Kang and W.-S. Ahn 19
NMR study of pore surface and size in the mesoporous material FSM-16
X. Xie, M. Satozawa, K. Kunimori and S. Hayashi 25
Doped mesoporous silica fibers: the internal structure
F. Marlow, D. Zhao and G. D. Stucky 37
Physicochemical characterization of a Texas montmorillonite pillared with polyoxocations of aluminum. II. NMR and microcalorimetry results
M. L. Occelli, A. Auroux and G. J. Ray 43
Silica-zirconia-phosphate composites: a study of their synthesis, proton exchange capacity and ammonia gas adsorption
A. A. S. Alfaya, Y. Gushikem and S. C. de Castro 57
Wairakei geothermal silica, a low cost reagent for the synthesis of mesostructured M41S alumino-silicate molecular sieves
S. A. Bagshaw and F. Testa 67
Structure-directing agents and stacking faults in the CON system: a combined crystallographic and computer simulation study
B. H. Toby, N. Khosrovani, C. B. Dartt, M. E. Davis and J. B. Parise 77
Silicalite-1 macrostructures - preparation and structural features
L. Tosheva, B. Mihailova, V. Valtchev and J. Sterte 91
Deposition of palladium inside straight mesopores of anodic alumina tube and its hydrogen permeability
N. Itoh, N. Tomura, T. Tsuji and M. Hongo 103
$AlPO_4$-41 aluminophosphate molecular sieve: a new reproducible synthesis route involving diisopropylformamide as template precursor
L. Vidal, C. Pray and J. Patarin 113
Size-controlled synthesis of silicalite-1 single crystals in the presence of benzene-1,2-diol
C. Shao, X. Li, S. Qiu, F.-S. Xiao and O. Terasaki 117
Ammoxidation of picolines over modified silicoaluminophosphate molecular sieves
N. Srinivas, M. Radha Kishan, S. J. Kulkarni and K. V. Raghavan 125
Anomalous crystallization mechanism in the synthesis of nanocrystalline ZSM-5
R. Van Grieken, J. L. Sotelo, J. M. Menéndez and J. A. Melero 135
Separation of p-xylene from C_8 aromatics on binder-free hydrophobic adsorbent of MFI zeolite. I. Studies on static equilibrium
G.-Q. Guo, H. Chen and Y.-C. Long 149
Synthesis of hexagonally packed porous titanium oxo-phosphate
J. Blanchard, F. Schüth, P. Trens and M. Hudson 163
Synthesis of titanium-doped ordered porous zirconium oxide with high-surface-area
H.-R. Chen, J.-L. Shi, J. Yu, L.-Z. Wang and D.-S. Yan 171
Synthesis of hydrothermally stable MCM-41 with initial adjustment of pH and direct addition of NaF
W. J. Kim, J. C. Yoo and D. T. Hayhurst 177

Rate of Tl^+ exchange into single crystals of zeolite X
L. Zhu and K. Seff 187
In situ synthesis of binderless ZSM-5 zeolitic coatings on ceramic foam supports
G. B. F. Seijger, O. L. Oudshoorn, W. E. J. van Kooten, J. C. Jansen, H. van Bekkum,
C. M. van den Bleek and H. P. A. Calis 195
Incorporation of zeolites into composite matrices
M. B. Berry, B. E. Libby, K. Rose, K.-H. Haas and R. W. Thompson 205
Magnetic resonance studies on V-containing, and V, Mg-containing AFI aluminophosphates
T. Blasco, L. Fernández, A. Martínez-Arias, M. Sánchez-Sánchez, P. Concepción, J. Manuel and L. Nieto 219
Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples
F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin and D. Tichit 229
Crystallization of hydrophobic mesoporous titano-silicates useful as epoxidation catalysts
F. Figueras, H. Kochkar and S. Caldarelli 249
Preparation and optical transparency of composite materials from methacrylate ester copolymers and faujasites with an embedded azo dye
J. Schneider, D. Fanter, M. Bauer, C. Schomburg, D. Wöhrle and G. Schulz-Ekloff 257
Ag-exchanged analcime: crystal structure and crystal chemistry
Y. V. Seryotkin, V. V. Bakakin, I. A. Belitsky and B. A. Fursenko 265
Coke formation during the methanol conversion to olefins in zeolites studied by UV Raman spectroscopy
J. Li, G. Xiong, Z. Feng, Z. Liu, Q. Xin and C. Li 275
Synthesis and characterization of a new microporous aluminophosphate $[Al_2P_2O_8][OCH_2CH_2NH_3]$ with an open-framework analogous to $AlPO_4$-D
K. Wang, J. Yu, G. Zhu, Y. Zou and R. Xu 281
Solid-state NMR and X-ray diffraction structural investigations of the p-nitroaniline/ZSM-5 complex
C. A. Fyfe and D. H. Brouwer 291
Comparison of impregnation, liquid- and solid-state ion exchange procedures for the incorporation of nickel in HMFI, HMOR and HBEA. Activity and selectivity in n-nonane hydroconversion
G. Kinger, A. Lugstein, R. Swagera, M. Ebel, A. Jentys and H. Vinek 307
The structures of as-synthesized $AlPO_4$-53(A), calcined dehydrated $AlPO_4$-53(B), and $AlPO_4$-53(C), a new phase determined by the FOCUS method
R. M. Kirchner, R. W. Grosse-Kunstleve, J. J. Pluth, S. T. Wilson, R. W. Broach and J. V. Smith 319
Synthesis, crystal structure and thermal properties of the $AlPO_4$ material UiO-12
K. O. Kongshaug, H. Fjellvåg, B. Klewe and K. P. Lillerud 333
The synthesis and crystal structure of two novel 3D open-framework zinc phosphates UiO-21 and UiO-22
K. O. Kongshaug, H. Fjellvåg and K. P. Lillerud 341
The generation mechanism of silicon oxide-aluminum oxide compound clusters by laser ablation of siliceous materials
C. Xu, Y. Long, S. Qian and Y. Li 351
Synthesis and single-crystal structure of $Cs_3Zn_4O(AsO_4)_3 \cdot 4H_2O$, an open-framework zinc arsenate
W. T. A. Harrison, M. L. F. Phillips and X. Bu 359
A new approach for enhancing Sr^{2+} retention by an Al-PILC in acidic solutions
C. A. Papachristodoulou, P. A. Assimakopoulos, N.-H. Gangas and D. T. Karamanis 367
High surface area zirconia by digestion of zirconium propoxide at different pH
G. K. Chuah, S. H. Liu, S. Jaenicke and J. Li 381
Zeolites by confined space synthesis - characterization of the acid sites in nanosized ZSM-5 by ammonia desorption and $^{27}Al/^{29}Si$-MAS NMR spectroscopy
C. J. H. Jacobsen, C. Madsen, T. V. W. Janssens, H. J. Jakobsen and J. Skibsted 393

MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS

Vol. 39 No. 3 **October 2000**

Ni^{2+} ion sites in hydrated and dehydrated forms of Ni-exchanged zeolite ferrierite
M. C. Dalconi, G. Cruciani, A. Alberti, P. Ciambelli and M. T. Rapacciuolo ····· 423
Silver supported on natural Mexican zeolite as an antibacterial material
M. Rivera-Garza, M. T. Olguín, I. García-Sosa, D. Alcántara and G. Rodríguez-Fuentes ····· 431
Synthesis and crystal structures of gallium and germanium variants of cancrinite
Y. Lee, J. B. Parise, A. Tripathi, S. J. Kim and T. Vogt ····· 445
para-Selective *t*-butylation of phenol over mesoporous H-AlMCM-41
A. Sakthivel, S. K. Badamali and P. Selvam ····· 457
Synthesis, structure determination and characterization of APDAB200, a new aluminophosphate prepared with 1,4-diaminobutane
K. Maeda, A. Tuel, S. Caldarelli and C. Baerlocher ····· 465
Realistic random sphere pack model for the prediction of sorption isotherms
S. A. Sasloglou, J. K. Petrou, N. K. Kanellopoulos and G. P. Androutsopoulos ····· 477
Gas permeation properties of ion-exchanged ZSM-5 zeolite membranes
K. Aoki, V. A. Tuan, J. L. Falconer and R. D. Noble ····· 485
On the synthesis of vanadium containing molecular sieves by experimental design from a $VOSO_4 \cdot 5H_2O \cdot Al(iPrO)_3 \cdot Pr_2NH \cdot H_2O$ gel: occurrence of VAPO-41 as a secondary structure in the synthesis of VAPO-11
L. Frunza, P. Van Der Voort, E. F. Vansant, R. A. Schoonheydt and B. M. Weckhuysen ····· 493
Synthesis and characterization of the new microporous gallophosphate Mu-8
P. Reinert, B. Marler and J. Patarin ····· 509
Preparation of mesoporous silica particles with controlled morphology from sodium silicate solutions and a non-ionic surfactant at pH values between 2 and 6
L. Sierra, B. Lopez and J.-L. Guth ····· 519
New route for synthesizing silica-pillared γ-structure zirconium phosphate
X. Jiao, D. Chen, W. Pang and Y. Yue ····· 529
Two experimental methods to study adsorption equilibria of xylene isomers in the liquid phase on a Y zeolite
H. Tournier, A. Barreau, B. Tavitian, D. Le Roux, C. Sulzer and V. Beaumont ····· 537
Pyrrolidine silica sodalite and ethylamine silica sodalite - two new silica sodalite materials synthesized from different solid silica sources
U. Werthmann, B. Marler and H. Gies ····· 549

お知らせ

固体NMR講習会（基礎編）

ゼオライトやメソポーラスマテリアルなどの分野において，固体NMRはそれらの微視的な化学構造を知る上で，重要な研究手段となっています。10年前に行われた，ゼオライト学会主催講習会の第1回のテーマは，“固体NMR”でした。平成12年度の講習会は，“固体NMR講習会（基礎編）”としてレクチャーと実習をあわせて行います。測定ないし解析の対象試料は，ゼオライトやメソポーラスシリカ，アルミナなどの無機物を中心にしてゼオライト以外の固体触媒や有機化合物も補遺的に扱います。

主　催：ゼオライト学会
後　援：日本電子（株）
日　時：平成13年1月12日（金）9:30～17:00
9:15まで下記会場に直接集合。
会　場：日本電子（株）本社・開発館
〒196-8558 東京都昭島市武蔵野3-1-2
参加申し込み者には，後日交通案内などを送付します。）
内　容：
●レクチャー（講師は物工研・林 繁信氏，日本電子・杉沢寿志氏，秋田大・中田真一の3名の予定）
固体NMRの基礎（できることとできないこと）
測定の実際（注意点など）
固体NMRの役に立つ使い方（測定と解析のコツ）
新しい測定・解析法など
●測定実習
装置見学・説明
測定の手順など（基礎）
モデル試料（ゼオライトなど）の測定

参加者人数：20人を予定（講師を除く）。定員になり次第締め切らせていただきます。
参加費：
ゼオライト学会会員（団体会員も含む）：9,000円
ゼオライト学会学生会員：4,000円
非会員，一般（企業）：16,000円
非会員，一般（大学・官庁）：12,000円
非会員，学生：6,000円
昼食代：昼食の弁当代は実費（1,000円）をいただきます。
申込方法：申込はWeb-site，http://ac3.as.akita-u.ac.jp/jp/nmr.htmlに案内のある申込欄からお願いします。そこから送信できない場合などは，下記の事項を記入して，E-mail，Faxまたは郵送でお願いします。
「固体NMR講習会（基礎編）参加希望」として
① 氏名，② 所属・連絡先（郵便番号，住所，電話，Fax，E-mail address），③ ゼオライト学会会員（個人会員，団体会員，学生会員）であるかどうか，④ 昼食の要・不要，⑤ コメントなどあったら記してください。（講習で希望すること，その他）
申込締切日：平成12年12月22日
ただし，定員（20名）になり次第締め切らせていただきます。
参加費支払い方法：参加費は銀行振り込みにて下記宛，平成12年12月25日までお支払いください。弁当を希望する方は，昼食代を合わせてお振り込みください。
秋田銀行 手形北支店（普通）146662
口座名 「固体NMR講習会」
申込書送付先・問い合わせ先：
〒010-8502 秋田市手形学園町1-1
秋田大学工学資源学部環境物質工学科　中田真一
E-mail: snakata@ipc.akita-u.ac.jp
Fax: 018-837-0404（電話: 018-889-2437）

2000年度第2回研究会
―酸化物材料の薄膜化と表面評価技術―

近年，TiO_2やFe_2O_3などに代表される金属酸化物材料に関するプロセス技術がめざましい進展を見せています。これは，言うまでもなく高温超伝導材料の発見に端を発した熱狂的な研究による結果ですが，薄膜プロセスに関しても急激な進展が見られ，最近では半導体の極薄絶縁膜を，シリコン自然酸化膜から蒸着膜に置き換える試みさえなされています。

今回の研究会では，この分野での研究開発の最前線に立っておられる研究者の方々に，研究の一端をご紹介いただきます。多くの皆さんにご参加いただきますようお願いいたします。

主　催：日本表面科学会関西支部

共　催：奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科

協　賛：ゼオライト学会ほか

日　時：平成13年1月16日（火）13:00～17:00

講演プログラム：

13:00～13:30「ZnCdO薄膜のMBE成長と物性」京都大学 工学研究科　櫻井啓一郎，藤田静雄

13:30～14:00「酸化物磁性薄膜の作製とその応用」松下電器産業（株）先端技術研究所　足立秀明

14:00～14:30「ZnOモノリシック光集積回路をめざした要素機能の検討」大阪府立大学 工学研究科　芦田 淳

14:30～14:50　休憩

14:50～15:20「エキゾチックイオンドーピングによるZnO薄膜の物性制御」大阪大学 産業科学研究所　田畑 仁

15:20～15:50「強誘電体ゲートトランジスタの物質設計」大阪府立大学 工学研究科　藤村紀文

15:50～16:30「特別講演：円偏光光電子回折による立体原子顕微鏡」奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科　大門 寛

見学会：講演会終了後，奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科 施設の見学を予定しております。

会　場：奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学研究科・大講義室（近鉄奈良線学園前駅からバス「高山サイエンスタウン行き」乗車，「大学院大学」バス停下車。詳しくはホームページ http://nara.aist-nara.ac.jp/ をご覧ください。）

参加費：無料

定　員：100名

申込先（問い合わせ先）：

瀬恒 謙太郎　松下電器産業（株）先端技術研究所
〒619-0237　京都府相楽郡精華町光台3-4
TEL; 0774-98-2509, FAX; 0774-98-2587, e-mail: setsu@crl.mei.co.jp

申し込み締切り：平成13年1月9日（火）

申し込み方法：

電子メールまたは，官製はがき又はFAXに，下記4項目を記入して上記の申し込み先へ送りください。（できるだけ電子メールでお送りください。）
①「第2回日本表面科学会関西支部研究会申込み」，② 氏名（ふりがな），③ 連絡先（勤務先または自宅住所［〒付記］，Tel，Fax，電子メール），④ 参加区分（日本表面科学会会員，非会員の別）

新刊紹介

『粘土科学への招待ー粘土の素顔と魅力ー』

須藤談話会編
三共出版，B5版，292頁
2000年6月26日発行
本体価格 3,300円，ISBN4-7827-0422-4

粘土や粘土鉱物は古くから人間生活と深い関わり合いをもつ物質です。4000種以上あるといわれる天然鉱物の中でも，極めて身近に存在しかつ多機能な鉱物の一群であるといえます。ゼオライトの持つ優れたイオン交換性能や触媒機能が見出されたのも，先に粘土鉱物の利用があったことから考えると，粘土科学はゼオライト科学の根幹であるともいえます。

本書は粘土，粘土鉱物の基礎から応用，さらには詳細な実験方法まで網羅した粘土科学に関する最新の教科書といえます。本書は故須藤俊男東京教育大学名誉教授を囲んで粘土科学を研究するグループ（須藤談話会）により企画・編集されています。故須藤先生の薫陶を受け，粘土科学のそれぞれの分野で活躍中の研究者31名がそれぞれの分野を分担執筆しており，教科書的な構成でありながら非常に専門性の深い内容に仕上がっています。本書は冒頭に「発刊に寄せて」を御寄稿になられ，直後に逝去された故須藤先生に捧げられています。

本書は以下のような構成になっています。

第一部 基礎編
　第1章 粘土鉱物の結晶構造と分類
　第2章 粘土鉱物の諸性質
　第3章 粘土鉱物の研究手法
　第4章 粘土鉱物の生成環境と成因
第二部 応用編
　第5章 環境と粘土鉱物
　第6章 工業材料としての粘土鉱物
　第7章 新規材料と粘土鉱物
　第8章 生命と粘土鉱物
第三部 実験編
　第9章 試料の調整
　第10章 粘土鉱物の結晶構造と種類の判定方法
　第11章 粘土鉱物の定量方法
　第12章 粘土鉱物の物理・化学的性質の調べ方

基礎編，応用編では，従来からハンドブック等に取り上げられている内容に加えて，現在も学会で議論されている粘土科学に関する最新のデータも多数盛り込まれ，それらの参考文献も添えられています。特に，応用編では様々な社会問題との関わり合いから機能性材料への応用まで，時代のニーズに合った形でまとめられています。実験編については粘土鉱物を扱う上で特徴的な処理や測定方法の理論やノウハウが掲載されており，これから粘土鉱物を研究対象に加えることを考えられている方々にも好個の入門書といえます。

粘土科学には学際的な面があり，個々の研究者がその全貌を把握することは困難と思われます。本書は最先端の研究に従事する研究者や大学院生にとって粘土科学全般を理解する上での教科書として利用できますし，研究を進める上での参考書としても大いに役立つものと思われます。また，学部学生には講義の教科書として活用されるのも良いと思われます。

本書は多数の執筆者による異なる分野の解説原稿を巧みに編集して，時代の色彩を帯びた一冊に仕上げられております。これまで粘土科学に取り組まれている方にも，またこれから研究に取り組まれる方にも本書の利用をお勧めいたします。

（里川重夫）

新刊紹介

『ゼオライトの科学と工学』

小野嘉夫，八嶋達明 編
講談社発行（講談社サイエンティフィク編集）
2000年7月発行，B5版，259頁
本体価格 4,900円，ISBN4-06-153389-4

ゼオライトは触媒，吸着剤などの機能を有し，しかも分子設計を可能にする高機能材料であるため，これまでに多くの研究の対象とされてきた。ゼオライト研究発表会も年々盛んになり，本年で16回目を迎える。このような背景を基に本書は刊行された。

本書はこれだけで独立した立派な書物ではあるが，25年前に刊行された「ゼオライト－基礎と応用」（原伸宜，高橋浩編），13年前に刊行された「ゼオライトの科学と応用」（冨永博夫編）に続く講談社発行によるゼオライトシリーズの第3巻であるともとらえられる。

本書の特色，特に今までのゼオライトシリーズでは触れられていなかった事柄を章または節として取り上げていることである。第1章「ゼオライトの構造と合成」では，FSM-16，MCM-41などの「メソ多孔体」，および分離用の膜として注目されている「ゼオライト膜の調製」の節が設けられている。第2章「ゼオライトの物理化学的性質」では，「電子顕微鏡で何がわかるか」，「量子化学で何がわかるか」，および「ゼオライト中のクラスターにおける量子効果」の節が設けられている。TEMから解るゼオライト構造やMO法，DF法による計算で解ることなどが述べられている。第5章「ゼオライトを触媒に用いる反応プロセス」では，チタノシリケートを触媒に，過酸化水素水を酸化剤に用いる「液相酸化反応への応用」，および不斉合成を含む「ファインケミカルズ合成への応用」の節が設けられている。さらに本書には第6章として「環境浄化とゼオライト」が設けられており，この章には「自動車排ガスの浄化」，「生活環境浄化」，および「抗菌剤」の節が設けられている。この他，多くのゼオライトを用いる工業的触媒プロセスについても述べられている。

25年前に刊行された「ゼオライト－基礎と応用」も絶版にはなっておらず，「ゼオライトの科学と応用」と本書を含めた3冊は，ゼオライトの研究，利用に携わる人にとってバイブルとも言える存在である。

（難波征太郎）

《ニュース》 新東北化学工業株式会社が，ゼオライト材料で「東北ニュービジネス大賞」を受賞

本学会法人会員の新東北化学工業株式会社が，本年8月24日，東北ニュービジネス協議会主催の「東北ニュービジネス大賞」を受賞した。この賞は，革新的な事業や経営手法を展開する東北地方の企業を表彰するもので，今年は同社を含めて2社が選ばれた。表彰理由として，同社は天然ゼオライトに吸着性や脱臭性があることに着目して，ガス吸着性や湿度調整に優れた機能を持つ内装材を開発，販売し，美術館，博物館などへ納入実績があることを挙げている。

最近の公開特許から

国内特許

【公開】

2000-157008: 散布用種子床および種子床散布法（天地恩）

2000-157811: 濾過装置（サンダイス工業）

2000-157828: 1つの吸着器と1つのブロワーを使用する酸素製造方法及び装置（エア プロダクツ アンド CHEM INC）

2000-157839: 消毒廃ガス処理方法及びその処理装置（大同特殊鋼，三興石油工業，成瀬光夫）

2000-157840: 排ガス処理方法およびその装置（タクマ，京セラ）

2000-157862: モレキュラーシーブ物質からなる吸着剤組成物（ビー オー シー グループ INC）

2000-157864: 光触媒及びその製造方法（ノリタケカンパニーリミテド，光触媒研究所）

2000-157868: 低温再生に適した脱臭用触媒組成物（松下電器産業）

2000-157869: オレフィンのメタセシス触媒（尾中篤，三菱化成）

2000-157870: ディーゼルエンジンの排ガスの浄化のための触媒（デグサ ヒュルス AG）

2000-158800: 水性インク用記録材（積水化学工業）

2000-159506: 酸素濃縮装置（医器研）

2000-159511: SF_6分解ガスを含むSF_6ガスの精製処理方法（日立酸素，関東電化工業）

2000-159517: ゴミ固形化燃料の燃焼灰を原料とした人工ゼオライトの製造方法（逸見彰男，坂上越朗）

2000-159518: 骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライトおよびその製造方法並びにリチウム交換したガス分離用骨格置換低シリカフォージャサイト型ゼオライト（東ソー）

2000-159581: アルミノ珪酸塩スラリー及び無機質硬化体の製造方法（積水化学工業）

2000-159590: チオ硫酸アンモニウム含有肥料（三井物産）

2000-159633: 湿潤粘着性組成物およびこれを用いてなる化粧用シート（日東電工）

2000-159699: 3-(4-クロロフェニル)-1-ブロモプロパンの製造方法（三菱化成）

2000-159724: 3-ヒドロキシプロピオン酸の製造方法（旭化成工業）

2000-159829: オレフィン重合用触媒およびそれを用いたポリオレフィンの製造方法（東ソー）

2000-159938: 熱接着性熱可塑性エラストマー（クレハエラストマー）

2000-159989: 熱可塑性ポリエステルエラストマー組成物（東洋紡績）

2000-159991: 樹脂製フレキシブルブーツ（東レデュポン，エヌティエヌ）

2000-160026: 樹脂組成物（三井石油化学工業）

2000-160033: 熱可塑性樹脂組成物（勝田化工）

2000-160055: 光触媒含有コーティング液およびそれを用いて作製した光触媒体（テイカ）

2000-160081: インクジェットインク組成物（イーストマン コダック CO）

2000-160194: 漂白洗浄剤組成物（花王）

2000-160470: 編織物の仕上加工法（石川県，加越産業）

2000-162197: 熱脱着捕集管（積水化学工業）

2000-163729: 磁気記録再生装置（東芝）

2000-164011: ランプハウジング材料（日本ポリケム）

2000-164218: リチウム二次電池用の負極活物質，その製造方法及びそれを含むリチウム二次電池（三星エスディアイ）

2000-164511: 窒化物半導体堆積基板（アジレントテクノロジーズ INC）

2000-164513: 窒化物系III-V族化合物半導体の成長方法および半導体素子の製造方法（ソニー）

2000-164514: 化合物半導体基板の製造方法（京セラ）

2000-164598: 半導体装置の作製方法（半導体エネルギー研究所）

2000-164818: 酸化物強誘電体薄膜被覆基板の製造方法及び酸化物強誘電体薄膜被覆基板（シャープ）

2000-164879: 半導体装置の作製方法（半導体エネルギー研究所）

2000-164884: 半導体装置の作製方法（半導体エネルギー研究所）

2000-164885: 絶縁ゲイト型半導体装置の作製方法（半導体エネルギー研究所）
2000-164888: 半導体装置（半導体エネルギー研究所）
2000-164922: 半導体装置（シャープ）
2000-166590: L－アスパラギン酸の製造方法（日本触媒化学工業）
2000-166591: L－アスパラギン酸の製法（日本触媒化学工業）
2000-167032: 芳香・消臭袋（フマキラー）
2000-167337: 排ガス中の有害物質除去装置（日立造船）
2000-167346: 有機溶剤ガスの分離方法（富士写真フィルム）
2000-167389: ガスの精製方法（エア プロダクツ アンド CHEM INC）
2000-167390: 自動車排気ガス用の炭化水素吸着剤（本田技研工業）
2000-167391: 炭化水素吸着剤（本田技研工業）
2000-167395: 排ガス中の有害物質除去用吸着剤の再生方法およびその装置（日立造船）
2000-167398: 排ガス浄化触媒用担体（トヨタ自動車，キャタラー）
2000-167400: カルボニル化触媒およびぎ酸エステルの製造方法（出光興産）
2000-167401: 担持触媒およびその水素添加への使用（ベー アー エス エフ AG）
2000-167403: 希薄燃焼ガスエンジン排ガス浄化用銀担持アルミナ触媒及びその製造方法（東京瓦斯）
2000-167407: 排気ガス浄化用触媒の製造法（次世代排ガス触媒研究所）
2000-167408: 芳香族炭化水素の転化用触媒および転化方法（日本石油，石油産業活性化センター）
2000-167835: 結晶性ポリマー混合物の分離方法（グランドポリマー）
2000-167852: 洗浄用熱可塑性樹脂組成物（チッソ）
2000-167908: 粒子担持フィルムの製造方法（日本製鋼所）
2000-167922樹脂管状体の製造方法及び装置（三菱化成）
2000-167923: 樹脂管状体の製造装置（三菱化成）
2000-167994: ポリプロピレン系合成紙（チッソ）
2000-167996: 消臭フィルム（コニカ）
2000-168004: ポリプロピレン系積層シート（三菱樹脂）
2000-168005: 積層一軸延伸フィルム及びその製造方法（住友化学工業）
2000-168006: ポリプロピレン系プロテクトフィルム（チッソ）
2000-168014: 積層ポリエステルフィルム（東レ）
2000-168018: 熱可塑性樹脂積層構造物及びその製法（チッソ）
2000-169138: アンモニアの精製方法（日本パイオニクス）
2000-169211: 精密表面模様のコンクリート成形体（野田ブロック工業，梅野セメント工業）
2000-169258: 焼結材（イシゲ）
2000-169317: 微生物消臭剤及びその製造方法（東京アオキ，東亜産業，添野 豊）
2000-169405: ジフルオロメタンの乾燥方法（エルフ アトケム SA）
2000-169407: 3-ブテン-1-オール誘導体の製造方法（三共）
2000-169425: 2-アルキル-3-ヒドロキシ安息香酸の製造方法（ローム アンド ハース CO）
2000-169477: （3aR，8aS）または（3aS，8aR）－ヒドロキシフロインドリン及びこれら両物質の不斉合成法（北里研究所）
2000-169515: オレフィン重合用触媒およびオレフィン重合体の製造方法（東ソー）
2000-169549: エポキシ樹脂組成物及び半導体装置（住友ベークライト）
2000-169576: ジアステレオマー濃縮およびエナンチオマー濃縮ホモポリアミノ酸，該ホモポリアミノ酸のための担体材料，ホモポリアミノ酸の製造方法および使用，ジアステレオマー濃縮およびエナンチオマー濃縮ポリネオペンチルグリシン，その製造方法および使用（デグサ ヒュルス AG）
2000-169620: 多孔親水性高分子及びその製造方法（レンゴー）
2000-169633: 非密着化ゴム組成物（ブリヂストン）
2000-169646: 熱可塑性エラストマー組成物（クレハエラストマー）
2000-169717: 抗菌性ワックス及びその製造方法（大同特殊鋼，三興石油工業）

2000-169728: 難燃性樹脂組成物（東亜合成化学工業）
2000-169737: 無機多孔結晶一親水性高分子傾斜複合体及びその製造方法（レンゴー）
2000-169888: 漂白洗浄剤組成物（花王）
2000-169897: 液体洗浄剤組成物（花王）
2000-169986: 鋼材の電気防食方法および防食皮膜（日本鋼管）
2000-170091: 珪藻頁岩粉含有紙もしくは炭粉含有補強紙およびそれらを用いたマットならびに敷物（ひかり農材）
2000-170522: 酸素過剰排ガス浄化システム（日産自動車）
2000-171589: 放射性希ガスの回収方法（宗像健三，住友金属鉱山）
2000-173350: Bi系強誘電体薄膜の形成方法（東京応化工業）
2000-173951: ダイシング用基材フィルム（大倉工業）
2000-174220: 半導体装置（セイコーエプソン）
2000-174277: 薄膜トランジスタおよびその製造方法（日立製作所）
2000-174289: 半導体装置およびその作製方法（半導体エネルギー研究所）
2000-174290: 半導体装置およびその作製方法（半導体エネルギー研究所）
2000-174306: 化合物半導体薄膜の製造方法（旭化成工業）
2000-174325: 異なる結晶格子を持つ結晶性基板を接着するためのプロセス（ルーセント テクノロジーズ INC）
2000-174343: 窒化物半導体の製造方法及び発光素子（シャープ）
2000-174392: 窒化物半導体発光素子（日亜化学工業）
2000-176236: 湿度調節材料（旭化成工業，野口研究所）
2000-176240: 有機溶剤蒸気処理装置（西部技研）
2000-176278: 吸着処理用組成物とそれを用いた吸着処理装置および空気清浄用フィルタ並びに吸着処理方法（マツダ）
2000-176298: 排気ガス浄化用触媒及びその製造方法（マツダ）
2000-176440: 樹脂管の劣化防止方法及び樹脂配管システム（大阪瓦斯）
2000-176444: 汚濁液の浄化処理装置及びこれに用いる層状体（日東工業，加貫ローラ製作所）
2000-176957: 射出成形体の製造方法（徳山曹達）
2000-177057: 離型フィルムの製造方法（徳山曹達）
2000-177076: 包装用ストレッチフィルム（住友化学工業）
2000-177078: 包装用ストレッチフィルム（住友化学工業）
2000-177524: ピラー部に取り付けられるエアバッグカバー材料（住友化学工業，トヨタ自動車）
2000-178022: ゼオライト・ベータ構造を有するケイ酸第一スズ分子ふるい（ユー オー ピー エル エル シー）
2000-178100: ニオブ酸リチウム単結晶膜およびその製造方法（村田製作所）
2000-178345: 半導体封止用樹脂組成物及び半導体装置（住友ベークライト）
2000-178350: 最小の加水分解不安定性を有するコポリエステル類，およびそれらの結晶性吸収性コポリマー類（ポリーメッド INC）
2000-178416: ポリエステル樹脂組成物，並びにこれを用いた積層体（ユニチカ）
2000-178566: 炭化水素油の水素化処理方法（触媒化成工業）
2000-178722: 溶解Ruターゲット（三菱金属）
2000-180314: 可燃性ガス含有ガス中の測定成分の測定装置および同装置を使用する測定成分の測定方法（日本碍子）
2000-181141: トナー用樹脂組成物及びトナー（積水化学工業）
2000-182947: X線露光用マスクおよびその製造方法（日本電信電話，エヌ ティ ティ アドバンステクノロジ，信越化学工業）
2000-182957: 薄膜半導体装置の製造方法（セイコーエプソン）
2000-182966: 気相成長方法および気相成長装置（ソニー，日本真空技術）
2000-183064: 半導体装置およびその製造方法（松下電子工業）

2000-183361: 半導体装置（半導体エネルギー研究所）
2000-183375: 高放熱性太陽電池モジュール（大日本印刷）
2000-183438: 半導体レーザ装置の製造方法（三菱電機）
2000-183456: 半導体レーザおよびその製法（ローム）
2000-184882: 新規アミラーゼ（花王）
2000-185194: 洗剤投入装置および洗濯機用給水装置（三洋電機）
2000-185214: ガス中の有害物質の除去装置（マステック インターナショナル）
2000-185232: 排ガス浄化用触媒（キャタラー）
2000-185376: 積層容器およびその製造方法（東セロ，三井デュポンポリケミカル）
2000-185912: 結晶性チタノシリケートゼオライトおよびその製造方法（東ソー）
2000-185913: 特殊な粒度の結晶および結晶の集合体を含むゼオライトEUO，並びにC8芳香族化合物の異性化触媒としてのその使用（アンスチ．フランセ デュ ペトロール）
2000-185916: 金属酸化物系粒子，その製造方法および用途（日本触媒化学工業）
2000-185950: 積層型光学薄膜およびその製造方法（工業技術院長，大日精化工業，日本ビクター）
2000-185977: セラミック系マトリックス複合材料の誘電特性の変更方法（ダウ コーニング CORP）
2000-186023: 歯磨方法（花王）
2000-186051: 分割充填の触媒を用いた気相アルキル化（フィナ テクノロジー INC）
2000-186175: 2軸延伸ブロー成形用プロピレン系重合体または重合体組成物，及び容器（住友化学工業）
2000-186180: 塩化ビニル系樹脂組成物（三菱化学エムケーブイ）
2000-186214: 封止用樹脂組成物および半導体装置（東芝ケミカル）
2000-186298: 高嵩密度洗剤組成物（花王）
2000-186765: 樹脂製フレキシブルブーツ（東レデュポン）
2000-186871: レシーバタンク一体型コンデンサ（ヂーゼル機器）
2000-187127: 光半導体装置の製造方法（日本電気）
2000-188114: 非水電解質電池の製造方法（日本電装）
2000-188257: 結晶性シリコン系半導体薄膜の製造方法（シャープ，日新電機）
2000-188260: 窒化物系化合物半導体素子，窒化物系化合物半導体の結晶成長方法，及び窒化物系化合物半導体素子の製造方法（三星電機）
2000-188285: エッチング方法および結晶性評価方法並びに半導体装置の製造方法（ソニー）
2000-188404: 薄膜トランジスタの作製方法（半導体エネルギー研究所）
2000-188431: 熱電素子チップ作製用形材の製造方法（松下電工）
2000-188946: ネギ育苗用培地及びその製造法（住友林業）
2000-188993: 漁礁用人工石及びその製造方法（佐藤勝朗）
2000-189184: マルトースが豊富なシロップの調製方法（ロケット フレール）
2000-189793: 多孔性鉱物含有成形体と，その製造方法（日本セキソー工業）
2000-189933: 樹脂製有機物発酵処理分解媒体材，及び有機物分解処押機（伸洋産業）
2000-189947: 浄水用抗菌フィルター及びその製造方法（スワトー，関西熱化学）
2000-190437: 積層シートおよび自動車用内装材（住友化学工業）
2000-191170: 搬送用ローラ（コパル）
2000-191302: 水素吸蔵体及び水素吸蔵体の製造方法（東芝）
2000-191402: 切り花の保存処理方法（日建レンタコム）
2000-191417: 天然ゼオライトと焼成カキ殻とよりなるセラミック粉体の抗菌剤の製造法（佐藤一男，アプリード）
2000-191429: 発泡性化粧料（花王）
2000-191556: ベンゾチオフェンとナフタレンの分離方法（新日鉄化学）
2000-191564: クロロトルエン異性体の分離方法（東レ）
2000-191642: ピリジン塩基類の製造法（広栄化学

工業)
2000-191684: 分散可能なステロールおよびスタノール組成物の製造方法(マクニール ピー ピー シー INC)
2000-191707: ポリオレフィンの製造方法(三菱化成)
2000-191778: 溶融成形用結晶性ポリイミドの製造方法(三井石油化学工業)
2000-191779: 溶融成形用結晶性ポリイミド(三井石油化学工業)
2000-191780: 溶融成形用結晶性ポリイミドの製造方法(三井石油化学工業)
2000-191783: 溶融成形用結晶性ポリイミドの製造方法(三井石油化学工業)
2000-191853: 軟質透明性シンジオタクティックポリプロピレン組成物(三井石油化学工業)
2000-191855: 軟質透明性シンジオタクティックポリプロピレン組成物(三井石油化学工業)
2000-191872: 塩化ビニル系樹脂感温材とこれを用いた感温電線(古河電気工業)
2000-191891: ポリエステルエラストマ樹脂組成物(東レ デュポン)
2000-191894: ポリエステルエラストマ樹脂組成物(東レ デュポン)
2000-191908: 熱安定性の良好な溶融成形用ポリイミド樹脂組成物(三井石油化学工業)
2000-191909: 熱安定性の良好な溶融成形用ポリイミド樹脂組成物(三井石油化学工業)
2000-192035: GaN蛍光体の製造方法(双葉電子工業)
2000-192042: 液晶素子の駆動方法(大日本印刷)
2000-192084: 高嵩密度洗剤組成物(花王)
2000-192810: 排ガス浄化装置(日野自動車工業)
2000-193367: 微粒子の乾燥方法(花王)
2000-194018: 投射型ディスプレイおよび反射型ディスプレイ(半導体エネルギー研究所)
2000-194092: ハロゲン化銀写真感光材料(コニカ)
2000-195110: 相変化型光記録媒体の製造方法(帝人)
2000-195420: 薄膜形成方法及び装置(松下電器産業)
2000-195674: エレクトロルミネッセンス素子及びその製造法(南 内嗣, 高田新三)
2000-195916: エピタキシャルウエーハ及びその評価方法(東芝電子エンジニアリング, 東芝)
2000-195994: 半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置(日東電工)
2000-196101: 半導体素子からなる半導体回路を備えた半導体装置およびその作製方法(半導体エネルギー研究所)
2000-197806: 有機溶剤蒸気処理装置(西部技研)
2000-197825: 光触媒顆粒体およびその製造方法(ヤマハ)
2000-197872: 生物ミネラルホールド材(やつか)
2000-198275: 書換え可能な記録媒体およびその記録方法(松下電器産業)
2000-198736: 抗骨粗鬆症剤(林原生物化学研究所)
2000-198807: ポリオレフィン系樹脂用バインダー樹脂及びその製造法と用途(日本製紙)
2000-198847: ポリシロキサン(花王)
2000-198873: 微多孔膜(日東電工)
200-198884: 高流動性の長繊維強化樹脂組成物及びそれを用いる耐衝撃性及び耐熱性の成形品の製造方法(チッソ)
2000-198893: 結晶性α-オレフィン系共重合体組成物および該組成物を含む熱可塑性樹脂組成物(三井石油化学工業)
2000-198908: 樹脂成形方法(三井石油化学工業)
2000-198913: 易引裂性ポリ乳酸系二軸延伸フィルム(ユニチカ)
2000-198977: GaN蛍光体の製造方法(双葉電子工業)
2000-198978: 窒化ガリウム蛍光体の製造方法, 酸化ガリウムの製造方法及び酸化ガリウム(双葉電子工業)
2000-198989: 流動床式接触分解におけるガソリンの硫黄低減(モービル オイル CORP, ダブリュアール グレース アンド CO)
2000-198990: 軽油留分の水素化処理方法(出光興産)
2000-198997: 微粒状泡制御剤(ダウ コーニング SA)
2000-199213: コンクリートブロック護岸構造体(安部工業所)

2000-199422: 内燃機関の排気浄化装置（トヨタ自動車）
2000-200414: 情報記録媒体用ガラス基板及びその製造方法並びに該基板を用いた磁気記録媒体及びその製造方法（ホーヤ）
2000-200673: 面状発熱体（藤倉電線，藤倉化成）
2000-200752: 半導体装置作製方法（半導体エネルギー研究所）
2000-200753: 半導体装置（半導体エネルギー研究所）
2000-200885: キャパシターの製造方法（セイコーエプソン）
2000-200913: 半導体装置（半導体エネルギー研究所）
2000-200914: 半導体装置の作製方法（半導体エネルギー研究所）
2000-200915: 半導体装置の作製方法（半導体エネルギー研究所）
2000-200976: 多層プリント配線板およびその製造方法（三菱樹脂，日本電装）
2000-201542: イチゴの栽培容器およびそれを用いるイチゴの栽培方法（チッソ，熊本県）
2000-201556: 動物用糞尿処理材及びその製造方法（中曽信正）
2000-202281: 選択的窒素吸着剤およびそれを用いた空気分離方法（エア ウォーター）
2000-202282: 自動車排ガス中の炭化水素吸着材（出光興産）
2000-202295: 結合ゼオライトを製造する方法（エニーヘム SPA）
2000-202296: MFI型ゼオライトをベースとする触媒の製造方法（エニーヘム SPA）
2000-202300: 光触媒部材及びその製造方法（日立金属，タオ）
2000-202305: チタンシリカライトの活性化方法，及び過酸化水素を用いる酸化法でのその使用（エニーヘム SPA，エニー SAP）
2000-202324: 電気集塵装置（三菱電機）
2000-202479: 水質浄化水路（無限）
2000-202815: 調湿性抄造建材の製造方法および調湿性抄造建材（ナショナル住宅産業）
2000-202863: 射出成形用金型（積水化学工業）
2000-202900: 中空成形品の製造方法およびそれに用いる圧力調整装置とその製造方法で得られる中空成形品（出光石油化学）
2000-203153: インクジェット記録体（王子製紙）
2000-203264: ウエザーストリップ及びその製造方法（東洋ゴム工業）
2000-203328: 畳乾燥車（竹内ボデー工場）
2000-203754: 帯状シート搬送用の案内ローラ（片岡機械製作所）
2000-203875: アルミニウムと相溶性のガラス（コーニング INC）
2000-203888: 情報記録媒体用ガラス基板の製造方法及び情報記録媒体の製造方法，並びに磁気ディスク用ガラス基板の製造方法及び磁気ディスクの製造方法（ホーヤ）
2000-203989: II-VI族化合物半導体結晶の成長方法（住友電気工業）
2000-203996: II-VI族化合物半導体結晶の成長方法（住友電気工業）
2000-203998: 酸化チタンを含む細線の製造方法，該製造方法により製造された細線および構造体（キャノン）
2000-204089: オレフィンエポキシドの製造方法（エニーヘム SPA）
2000-204118: ポリビニルピロリドンの製造方法（川研ファインケミカル，武生ファインケミカル）
2000-204136: 液状エポキシ樹脂の製造方法（日本化薬）
2000-204172: 樹脂組成物および成形体ならびにそれを用いた表面実装対応電子部品（帝人）
2000-204175: プロピレン系樹脂シートおよびそれを用いた成形体（チッソ）
2000-204215: 塩素化塩化ビニル系樹脂組成物およびそれを押出成形してなるパイプ（鐘淵化学工業）
2000-204240: ウェルド強度に優れたポリアミド樹脂組成物（宇部興産）
2000-204241: ウェルド強度に優れたポリアミド樹脂組成物（宇部興産）
2000-204263: 熱硬化性樹脂組成物とそれを用いた電子部品の実装方法（松下電器産業）
2000-204365: 蛍光体の製造装置及び蛍光体製造用容器（双葉電子工業）
2000-204471: 金属細線及びその製造方法（ソニー）

2000-205607: 空調装置（臼井国際産業）
2000-208363: コンデンサを備えた回路基板及びその製造方法（北陸電気工業）
2000-208416: 半導体薄膜結晶化方法及びレーザ照射装置（ソニー）
2000-208644: SRAMセル及びその製造方法（半導体エネルギー研究所，シャープ）
2000-208769: 薄膜半導体装置の製造方法及びレーザ照射装置（ソニー）
2000-208780: オペアンプ回路群及び差動増幅回路群（半導体エネルギー研究所）
2000-210531: メルカプタン化合物除去方法とメルカプタン化合物除去装置（松下電器産業）
2000-210534: 光触媒脱臭フィルター（三菱製紙）
2000-210536: 燃焼排ガスの浄化方法および燃焼排ガスの浄化装置（大阪瓦斯）
2000-210557: X型ゼオライト含有成形体及びその製造方法並びにその用途（東ソー）
2000-210558: 吸着剤及びそれを用いた酸素ガスの製造方法（東ソー）
2000-210567: ガソリン改質用触媒およびその使用方法（山陽石油化学）
2000-211904: ガスの精製方法（エア プロダクツ アンド CHEM INC）
2000-211912: ゼオライト，その製造方法およびその製造に用いる有機化合物（化学技術戦略推進機構）
2000-211913: アルキルハロシランを含有するゼオライト粉末（デグサ ヒュルス AG）
2000-211914: 新規ゼオライト及びその製造方法（日本触媒化学工業）
2000-211915: 低シリカX型ゼオライト含有成形体及びその製造方法並びにその用途（東ソー）
2000-212112: ベンゼンの直接酸化によるフェノールの製造方法（神戸大学長）
2000-212153: 新規なアミド系化合物，結晶性熱可塑性樹脂用結晶核剤および結晶性熱可塑性樹脂樹脂組成物（荒川化学工業）
2000-213335: 排ガス浄化触媒用還元剤（日野自動車工業）
2000-219648: 二価フェノールの製造方法（宇部興産）
2000-219773: 中空合成樹脂板（住友化学工業，住化プラステック）
2000-220437: 内燃機関の排気浄化装置（トヨタ自動車）
2000-225311: 一酸化炭素の吸着分離方法（東ソー）
2000-225323: 排気ガス浄化用触媒（マツダ）
2000-225327: 多孔質支持体とモレキュラーシーブ層を備えた膜とその製造（デ セラミク テクニク SOC）
2000-225347: 排気ガス浄化用触媒（マツダ）
2000-225348: 排気ガス浄化用触媒（マツダ）
2000-226347: 芳香族化合物の転化方法（東レ）
2000-226351: 固体酸触媒を用いたアルキルフェノールの異性化（アクゾ ノーベル NV）
2000-226396: 新規なイオン会合体結晶性物質，その製法及び重合開始剤（オーテックス）
2000-226531: 低結晶性チタニルフタロシアニンおよび電子写真感光体とその製造方法（シャープ）
2000-226624: 基材除去方法（豊田中央研究所）
2000-229222: 酸化性排気中の窒素酸化物吸収用中間孔質酸化物モレキュラーシーブ（フォード グローバル テクノロジーズ INC）
2000-229892: ベンゾチオフェンとナフタレンの分離，回収方法（新日鉄化学）
2000-229939: ε-カプロラクタムの製造方法（住友化学工業）
2000-230414: 窒素酸化物吸収材を用いたディーゼル・エンジンからの排気の変換方法（フォード グローバル テクノロジーズ INC）
2000-232231: 結晶性半導体層の作成方法（半導体エネルギー研究所）
2000-233919: アルミノシリカ系複合粒子及びその製造方法（水沢化学工業）
2000-233920: 結晶性アルミノケイ酸塩及び炭化水素油の流動接触分解触媒（石油産業活性化センター，コスモ石油）
2000-233921: 分子ふるい連続合成用プロセスにおける粒子サイズ及び粒子サイズ分布の制御方法（ユー オー ピー エル エル シー）
2000-237561: FER型ゼオライト膜，その製造方法及びそれを用いた有機酸の濃縮方法（東ソー）
2000-237583: 排気ガスの処理材，処理エレメント及び処理方法（東洋紡績）
2000-237584: 炭化水素の吸着剤及び炭化水素の吸

着除去方法（東ソー）
2000-237593: 窒素酸化物除去用触媒および窒素酸化物除去方法（日揮化学）
2000-237594: 有機化合物燃焼除去触媒および燃焼除去法（東ソー）
2000-237599: 有機物質分解材（シャープ）
2000-239197: o-クロロスチレンの製造方法（三菱化成）
2000-239205: 二価フェノールの製造方法（宇部興産）
2000-239218: 脂肪族アルデヒド酸及び/又は脂肪族ジカルボン酸の製造法並びに製造用触媒（三菱化成）
2000-239219: 脂肪族アルデヒド酸及び/又は脂肪族ジカルボン酸の製造法並びに製造用触媒（三菱化成）
2000-239247: 芳香族アルデヒドからの芳香族ニトリルの製造方法（三菱瓦斯化学）
2000-239669: ゼオライトIM-5を含む触媒を用いる水素化クラッキング方法，およびゼオライトIM-5と助触媒元素とを含む触媒（アンスチ．フランセ デュ ペトロール）
2000-246111: 排ガス浄化用触媒の製造方法（トヨタ自動車）
2000-246112: NOx含有排ガス浄化用触媒，その浄化方法及びその製造方法（東京瓦斯）
2000-247631: ゼオライトの製造方法（木村化工機）
2000-247919: 弗化アルコールの気相処理方法及び気相精製方法（日本パイオニクス）
2000-248923: NOx吸蔵還元型触媒装置（いすゞ自動車）
2000-251918: 固体高分子型燃料電池システム（東芝）

【公表】
2000-507265: ジアルキルエーテルの製造方法（キャタリティック ディスティレーション テクノロジーズ）
2000-507285: 結晶性ポリアルキレンナフタレートの非晶質シート（ヘキスト リサーチ アンド テクノロジー ドイチュラント GMBH ウント CO KG）
2000-507296: 過炭酸ナトリウムを含有する組成物（ソルベイ アンテロックス）
2000-507303: 硫黄除去法（アモコ CORP）
2000-507909: モレキュラーシーブフィルムの調製方法（エクソン CHEM パテンツ INC）
2000-508017: 結晶コポリマー及びその製造方法（アメリカン サイアナミッド CO）
2000-508033: 吸収性材料及びその製造（エカ CHEM AC）
2000-508231: 改良された膜（ブラットン グラハム ジョン，バック カロン ドレーン，ネイラー ティモシィー デ ビリヤース）
2000-508235: オキシジエネートの転化におけるアルカリ土類金属含有小細孔非ゼオライトモレキュラーシーブ触媒の使用（エクソン CHEM パテンツ INC）
2000-508252: 複合パティキュレート材料及びその製造方法（スペシャルティ メディア CORP）
2000-508286: 炭化水素系供給原料からの合成ガスの製造（ビー ジー PLC）
2000-508694: 選択された中間鎖分岐界面活性剤を含有する洗剤組成物（プロクター アンド ギャンブル CO）
2000-508719: 吸収性セルロース材料およびその製造（エカ CEHM AC）
2000-508916: ゼオライトを用いる茶の加工（ユニリーバー NVS）
2000-509017: ピロニン抗菌剤，方法及びその新規中間体（スクリプトジェン HARM INC，トラスティーズ オブ ボストン UNIV）
2000-509439: セラミック金属複合体製ブレーキ構成要素およびそれの製造（ダウ CHEM CO）
2000-510749: 高度に結晶性の酸性コポリマーおよびそのイオノマー誘導体を含むゴルフボール組成物（アクシュネット CO，イー アイ デュポン デニモアス アンド CO）
2000-511106: ゼオライト触媒及び炭化水素変換のための使用（エクソン CHEM パテンツ INC）
2000-511107: 金属含有ゼオライト触媒，その製造，及び炭化水素の転化のための使用（エクソン CHEM パテンツ INC）
2000-511179: 流動接触アルキル化方法（モービル

オイル CORP)

2000-511194: 芳香族変換方法及びこの方法に有用なゼオライト触媒（エクソン CHEM パテンツ INC)

2000-511506: プロセスストリームから不純物水素を分離し選択的に除去する方法（イー アイ デュポン デ ニモアス アンド CO)

2000-511818: 酸化触媒並びに前記酸化触媒を使用する，オレフィン，水素及び酸素からのエポキシドの製造方法（ベー アー エス エフ AG)

2000-511912: ゼオライト酸化触媒を使用してオレフィンおよび過酸化水素またはヒドロペルオキシドからエポキシドを製造する方法（ベー アー エス エフ AG)

2000-511927: ベンゼンをアルキル化して直鎖アルキルベンゼンを製造するための２段法（ハンツマン ペトロケミカル CORP)

《写真募集》

ご存知のように本誌では毎号、表紙裏にゼオライト等の写真を掲載しております。

これまでに大変貴重な写真，グラフィックスなどをご提供いただき好評をいただいておりますが，さらに本誌を皆様に親しまれるものとするため、会員の皆様から広く作品を募集いたしております。奮ってご応募下さいますようお願い申し上げます。写真の場合フィルムの添付は不要ですが、なるべく手札サイズの大きさの写真を、簡単な説明文と共に下記宛にお送りください。

〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1
早稲田大学 理工学部 環境資源工学科
山崎 淳司

ー情報サービスに関するお知らせー

編集委員会

本誌ではこれまで編集委員による検索作業に基づきゼオライト関連雑誌として「MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS誌」および「Journal of Porous Materials誌」の論文タイトルサービスを行なってまいりました。また，特許情報に関しては，国内特許及びUS Patentのタイトル，番号，出願人などの情報サービスを行なってまいりました。しかしながら，昨今のIT技術の進歩により上記文献のタイトルサービスは出版社のホームページから閲覧が可能になっており，また特許情報に関しても特許庁のホームページからの無料検索や公報のコピーが可能になりました。既にインターネットによる検索を利用されている会員の方も多いことと推察されます。このような情報インフラの整備に伴い，紙面による特許情報掲載の意義も薄れてきたように思われます。編集委員会ではこれらの情報サービスに関する今後のあり方について会員の皆様方から意見をお寄せいただき，時代のニーズにあった誌面に変えていきたいと考えております。そこで，本号ではインターネットを利用した検索方法を紹介致します。他にも検索方法は多数あると思われますが，一つの方法としてお試し頂きたいと思います。各関連雑誌，国内特許，US Patentの検索方法は下記のアドレスにアクセスして頂くことで検索可能です。

【関連雑誌】

「MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS誌」および「Journal of Porous Materials誌」の論文情報は，例えば以下のアドレスでアクセスできます。

◎Elsevier社のHP http://www.elsevior.co.jp/

ここでは，「MICROPOROUS AND MESOPOROUS MATERIALS誌」のタイトルサービスのみ

◎Elsevier Science社の文献検索サービス

http://www.sciencedirect.com/

ID登録が必要ですが，全文情報まで閲覧可。

◎ScienceServrer LLCの文献検索サービス

http://sciserv.ub.uni-bielefeld.de/elsevier/

ここでは両誌の，① タイトル（著者名），② アブストラクト，③ 全文（テキスト版），④ 全文（PDF版），が提供されています。ただし，③と④は有料で，ID登録が必要です。

【国内特許】

特許庁ホームページ内の特許・実用検索は以下のアドレスでアクセスできます。

http://www.ipdl.jpo-miti.go.jp/Tokujitu/tokujitu.htm

ここでは① 特許・実用新案公報DB，② 特許・実用新案文献番号索引照会，③ IPC検索，④ FI・Fターム検索，⑤ 公開特許公報フロントページ検索，⑥ PAJ検索（英語表示），⑦ 公報テキスト検索，などの情報サービスが提供されています。

【US Patent】

United States Patent and Trademark Officeには以下のアドレスでアクセスできます。

http://www.uspto.gov/patft/

国内と同様に様々な情報検索が用意されています。

なお，本件に関するご意見やご不明な点は下記までお問い合わせ下さい。

文献検索：

〒169-8555 東京都新宿区大久保3-4-1

早稲田大学理工学部環境資源工学科 山崎淳司

Fax: 03-3200-1245;

e-mail: ya81349@mn.waseda.ac.jp

特許検索：

〒105-0023 東京都港区芝浦1-16-25

東京ガス株式会社 基礎技術研究所 里川重夫

Fax: 03-5484-4814; e-mail: sat@tokyo-gas.co.jp

ゼオライト学会法人会員名簿

(平成12年11月現在，五十音順)

1. 旭化成工業(株)
2. 出光興産(株)
3. イハラケミカル工業(株)
4. エヌ・イー ケムキャット(株)
5. 鹿島建設(株)
6. (株)クボタ
7. (株)コスモ総合研究所
8. 昭和電工(株) 総合研究所
9. 触媒化成工業(株)
10. (株)ジャパンエナジー
11. 新東北化学工業(株)
12. 住友化学工業(株)
13. 住友金属鉱山(株) 中央研究所
14. エア・ウォーター(株)
15. 千代田化工建設(株)
16. 帝人(株)
17. 東京ガス(株)
18. 東ソー(株)
19. 東ソー(株) 東京研究所
20. 東燃(株)
21. 東燃化学(株)
22. 東北電力(株) 研究開発センター
23. 東洋シーシーアイ(株)
24. (株) 豊田中央研究所
25. 日揮(株)
26. 日本化学工業(株)
27. 日本ケッチェン(株)
28. 日本鋼管(株)
29. 日本酸素(株)
30. 日石三菱(株)
31. 日本ビルダー(株)
32. 日本ベル(株)
33. 日本モービルカタリスト(株)
34. 富士石油(株)
35. 北陸電力(株)
36. 丸善石油化学(株)
37. 水澤化学工業(株)
38. 三井化学(株)
39. 三菱化学(株)
40. 三菱重工業(株) 技術本部
41. ヤマホ工業(株)
42. ユニオン昭和(株)
43. ユニチカ(株)
44. ライオン(株)
45. 三菱レイヨン(株)

編集後記

先日，筑波大学名誉教授の白川英樹氏が20世紀最後のノーベル賞を受賞しました。白川氏は導電性ポリマーの先駆者ということが受賞理由だそうですが，日本人の材料分野での受賞は初めてではないかと思います。日頃から材料科学に携わっている小生にとりまして溜飲の下がる思いです。戦後のポリマー材料の進歩には目覚しいものがありましたが，同様にゼオライト科学もこの50年間に著しい進歩が見られております。本学会の会員諸兄姉におかれましても，独創的でインパクトのある研究に取り組まれていることと確信しております。まもなく迎える21世紀初頭にはゼオライト研究者からノーベル賞受賞者が生まれることを期待しております。

(S. S.)

ゼオライト (Zeolite News Letters) 編集委員

委員長	**Editors-in-Chief**
山崎淳司（早大理工）	Atsushi Yamazaki (*Waseda University, Tokyo*)
幹　事	**Managing Editors**
里川重夫（東京ガス）	Shigeo Satokawa (*Tokyo Gas Co. Ltd., Tokyo*)
大久保達也（東大大学院工）	Tatsuya Okubo (*The University of Tokyo, Tokyo*)
荻原成騎（東大大学院理）	Shigenori Ogihara (T*he University of Tokyo, Tokyo*)
川勝　健（触媒化成工業）	Ken Kawakatsu (*Catal. Chem. Ind. Co., ltd., Kitakyushu*)
久保百司（東北大大学院工）	Momoji Kubo (*Tohoku University, Sendai*)
宍戸哲也（広島大工）	Tetsuya Shishido (*Hiroshima University, Hiroshima*)
杉本道雄（出光興産）	Michio Sugimoto (*Idemitsu Kosan Co. Ltd., Sodegaura*)
鈴木邦夫（工技院物質研）	Kunio Suzuki (*Natl. Inst. Mater. Chem. Res., Tsukuba*)
高木由紀夫（エヌ・イー ケムキャット）	Yukio Takagi (*N. E. CHEMCAT Corp., Tokyo*)
馬場俊秀（東工大大学院理工）	Toshihide Baba (*Tokyo Institute of Technology, Tokyo*)
日比卓男（住友化学工業）	Takuo Hibi (*Sumitomo Chemical Co. Ltd., Tokyo*)
森下　悟（東ソー）	Satoru Morishita (*TOSOH Corp., Ayase*)
吉川正人（東レ）	Masahito Yoshikawa (*Toray Ind., Inc., Nagoya*)

ゼオライト Vol.17, No.4　平成12年12月10日発行

発　行　ゼオライト学会
〒680-0945 鳥取市湖山町南4-101
鳥取大学 工学部 物質工学科 丹羽研究室内
Tel. 0857-31-5256　Fax. 0857-31-5256
e-mail: zeo@chem.tottori-u.ac.jp
（連絡はFaxまたはe-mailにてお願いいたします。）

印　刷　有限会社 オフィス・ソフィエル
〒101-0032 東京都千代田区岩本町1-6-7 宮沢ビル601
Tel. 03-5821-7120　Fax. 03-5821-7439

本誌に掲載された記事の無断転載を禁ず